

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ANALYSE DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRONIQUE POUR L'ÉTUDE ET LA
FONCTIONNALISATION DU LiFePO_4 COMME MATÉRIAU ACTIF POUR LES
BATTERIES LITHIUM-ION

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR

MATHIEU CHARBONNEAU

MAI 2017

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.10-2015). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Le travail présenté est une concrétisation de deux années de labeur durant lesquelles j'ai eu une amélioration constante en tant que chimiste. La première personne que je remercie est mon directeur de recherche monsieur Steen B. Schougaard qui m'a énormément aidé à progresser durant cette maîtrise. Merci d'avoir été à l'écoute et disponible durant les deux dernières années.

Je tiens à souligner l'aide et le support de tous les membres de mon laboratoire qui m'ont aidé durant ma maîtrise. En particulier, messieurs Reza B. Moghaddam, Ngoc Duc Trinh, Mathieu Saulnier, François Porzio, Christian Kuss, Danny Chhin, madame Laurence Savignac, messieurs Simon Gervais, Dr. Michael Snowden, Antoine Auclair.

Je remercie le Dr Guoxian Liang pour avoir fourni les échantillons et aidé à l'avancement du projet durant les rencontres mensuelles. Je tiens à remercier les membres du jury Joshua Byers et Michael Dollé pour la correction de ce mémoire.

Il y a eu également le support de Gwenaél Chamoulaud de Nanoqam ainsi que Jean-Phillipe Massé au CM² qui m'ont guidé pour les instruments de caractérisation des matériaux ainsi que les discussions enrichissantes.

Je remercie également les collaborateurs que j'ai eus durant mon mémoire. Il y a tout d'abord les membres de l'équipe de recherche à l'Institut Fritz-Habour en Allemagne, Elizabeth Wolfe et Sébastien Cap qui m'ont accueilli dans leur laboratoire. Il y a aussi le Pr Andreas Balducci de l'institut Helmholtz en Allemagne qui m'a fourni des échantillons.

Enfin, je remercie ma famille qui m'a supporté et encouragé durant tout mon parcours académique. Je ne serais certainement pas rendu aussi loin sans eux. Merci pour tout.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX	xi
RÉSUMÉ.....	xii
INTRODUCTION	1
0.1 Mise en contexte	1
0.2 Batterie lithium-ion	3
0.3 Matériau actif pour cathode	5
0.4 Composante pour électrode composite.....	7
0.5 Diffusion à travers une électrode composite.....	8
0.6 Phosphate de fer lithié (LiFePO_4)	10
0.7 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	14
0.8 pEDOT- LiFePO_4	16
0.9 Bande interdite	17
0.10 L'effet dopant du TFSI sur le pEDOT	21
0.11 Densité d'état du LiFePO_4 et bande interdite	23
0.12 Puissance spécifique.....	25
0.13 Objectifs.....	27
CHAPITRE I	
TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION	29
1.1 Émission atomique	29
1.2 Analyse élémentaire	30
1.3 Spectroscopie infrarouge	30
1.4 Diffraction des rayons X.....	33
1.5 Microscope électronique à transmission.....	36
1.6 Spectroscopie UV-visible	38

1.7 Plasmon et mesure de conductivité électronique	39
1.8 Analyse thermogravimétrique.....	41
1.9 Spectroscopie de photoélectrons-X.....	41
1.10 Technique électrochimique.....	42
1.10.1 Cyclage galvanostatique d'une batterie.....	42
1.10.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	45
CHAPITRE II	
SECTION EXPÉRIMENTALE.....	48
2.1 Préparation de la solution solide	48
2.2 Partie cinétique.....	49
2.2.1 Perturbation micro-ondes de la conductivité électronique <i>in situ</i>	49
2.2.2 Spectroscopie UV-visible en réflectance	50
2.3 Préparation de la délithiation de l'échantillon de $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	51
2.4 Polymérisation du pEDOT	51
2.5 Caractérisation des matériaux	52
CHAPITRE III	
ÉTUDE D'UNE SOLUTION SOLIDE DE LiFePO_4	55
3.1 Caractérisation de la solution solide.....	55
3.2 Étude dynamique de la solution solide	61
3.3 Conductivité électronique de la solution solide	63
3.4 Prise de données à vide avec l'appareil de conductivité <i>in situ</i>	64
3.5 Prise de données du FePO_4	67
3.6 Prise de données pour le LiFePO_4 , la phase séparée et la solution solide	73
CHAPITRE IV	
ÉTUDE <i>EX SITU</i> DU MATÉRIAU ACTIF $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	76
4.1 Matériau de départ.....	76
4.2 Délithiation avec le NO_2	79
4.3 Délithiation avec le Cl_2	80
4.4 Réinsertion avec le LiI	81
CHAPITRE V	
POLYMÉRISATION DU pEDOT COMME REVÊTEMENT CONDUCTEUR SUR DES NANOPARTICULES DE LiFePO_4	84

5.1 Modification de la synthèse initiale.....	84
5.2 Optimisation de la polymérisation sur $\text{Li}_{0.7}\text{FePO}_4$ et FePO_4	88
5.3 Caractérisation du pEDOT- LiFePO_4	93
5.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique	99
5.5 Résultats préliminaires de la polymérisation avec $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{PO}_4$	102
CONCLUSIONS ET TRAVAUX FUTURS	104
BIBLIOGRAPHIE	108

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
0.1 Diagramme de Ragone.....	2
0.2 Fonctionnement d'une batterie lithium-ion pour une décharge	3
0.3 Électrode composite	7
0.4 Diffusion du lithium à travers l'électrode.....	9
0.5 Structure olivine du LiFePO_4	10
0.6 Diagramme de phase du LiFePO_4	11
0.7 Mécanisme de désinsertion du lithium par séparation de phases et par solution solide.	13
0.8 Énergies des orbitales formées par plusieurs atomes.	18
0.9 Théorie des bandes.....	19
0.10 Semi-conducteur dopé type N et type P.	20
0.11 pEDOT dopé par le TFSI.	21
0.12 Polymérisation du pEDOT autour des nanoparticules de LiFePO_4	22
0.13 Densité d'états pour le LiFePO_4 , le FePO_4 et la solution solide.....	23
0.14 Courbe de décharge expérimentale du LiFePO_4 pour A; une électrode bien dispersée et B; une électrode pauvrement dispersée.	25
1.1 Schéma de la spectroscopie d'émission atomique.....	29
1.2 Modes de vibrations en infrarouge.....	31
1.3 Montage du spectromètre à transformée de Fourier	32
1.4 Spectromètre infrarouge à réflexion totale atténuée.	33
1.5 Diffraction des rayons X.	34
1.6 Réseaux de Bravais.	35

1.7 Exemple d'indices de Miller.....	36
1.8 Fonctionnement du microscope électronique à transmission.....	37
1.9 Effet plasmonique dans un champ électrique.....	39
1.10 Courbe de décharge d'une batterie de LiFePO_4	43
1.11 Représentation graphique de la relation entre le courant et le potentiel pour la spectroscopie d'impédance électrochimique.	45
1.12 Diagramme de Nyquist.	46
1.13 Circuit équivalent de Randles.	47
2.1 Montage pour la conductivité <i>in situ</i>	50
2.2 Montage des mesures cinétiques UV-visible en réflectance.....	51
3.1 Spectre ATR-FTIR de la réflectance en fonction de la longueur d'onde entre 1400cm^{-1} et 650cm^{-1} de l'évolution du matériau pour arriver à la formation de la solution solide.	57
3.2 Diffractogrammes de l'évolution du matériau pour arriver à la formation de la solution solide entre 15° et 58°	58
3.3 Image MET de la phase séparée (A) ainsi que la solution solide (B).....	59
3.4 UV-visible en réflectance de l'évolution du LFP vers la solution solide.	60
3.5 Réaction <i>in situ</i> avec le NO_2 pour la spectroscopie UV-visible en réflectance pour la séparation de phases et la solution solide.....	62
3.6 Exemple de données obtenues par la technique de mesure de la conductivité avec la perturbation de la cavité.....	65
3.7 Réaction <i>in situ</i> avec le NO_2 sans échantillon pour la technique de la perturbation de la cavité.....	66
3.8 Réaction <i>in situ</i> de FePO_4 avec le NO_2 : facteur de qualité et conductivité électronique en fonction du temps.	67

3.9 Analyse thermogravimétrique de l'échantillon FePO_4 sous milieu oxydatif.	68
3.10 Analyse XPS de l'échantillon FePO_4 avant et après la réaction avec le NO_2	69
3.11 Spectre infrarouge de l'échantillon FePO_4 avant et après la réaction avec le NO_2	70
3.12 UV-visible en réflectance de l'échantillon FePO_4 avec le NO_2	72
3.13 Réaction <i>in situ</i> du LiFePO_4 avec le NO_2 de la conductivité électronique en fonction du temps.	73
3.14 Réaction <i>in situ</i> de la phase séparée avec le NO_2 de la conductivité électronique en fonction du temps.	74
3.13 Réaction <i>in situ</i> de la solution solide avec le NO_2 de la conductivité électronique en fonction du temps.	75
4.1 A; Spectre FTIR du LVP entre 2000cm^{-1} et 550cm^{-1} et B; Spectre infrarouge du LVP de la littérature.	76
4.2 Comparaison des diffractogrammes du LVP de ce projet et de la littérature entre $2\theta = 15$ et 50°	77
4.3 A; Comparaison entre les spectres infrarouge du LVP avant et après délithiation avec le NO_2 et B; Diffractogrammes du LVP avant et après délithiation avec le NO_2	79
4.4 A; Comparaison entre les spectres infrarouge du LVP avant et après délithiation avec le Cl_2 et B; Diffractogrammes du LVP avant et après délithiation avec le Cl_2 ..	80
4.5 A; Comparaison entre les spectres infrarouge du LVP initial et après la réinsertion du lithium et B; Diffractogrammes du LVP initial et après la réinsertion du lithium	82
5.1 Courbes de charge et décharge pour le pEDOT-LFP à C/10	84
5.2 Courbes de charge et décharge pour le pEDOT-LFP à C/10 avec un collecteur de courant Al/C	86
5.3 Courbes de charge et décharge pour le pEDOT-LFP à C/10 avec un collecteur de courant Al/C avec sonification.....	87

5.4 Courbes de charge et décharge pour le pEDOT-LFP à C/10 avec un collecteur de courant Al/C avec sonification A; 0,08g EDOT, B; 0,11g EDOT et C; 0,17g EDOT	89
5.5 Courbes de charge et décharge pour le pEDOT-LFP entre C/10 et 5C	90
5.6 Courbes de charge et décharge pour le pEDOT-FP à C/10 avec un collecteur de courant Al/C avec sonification A; 0,08g EDOT, B; 0,11g EDOT et C; 0,17g EDOT	92
5.7 Diffractogrammes du matériau LFP avant et après polymérisation entre 15° et 50°	94
5.8 Images du microscope électronique à transmission du pEDOT-LFP	95
5.9 Spectres infrarouge du LiFePO ₄ partiellement lithié, du LiFePO ₄ et pEDOT-LiFePO ₄ entre 2000cm ⁻¹ et 550cm ⁻¹	96
5.10 Analyse thermogravimétrie du pEDOT-LiFePO ₄ avec le Li _{0,7} FePO ₄ et FePO ₄ comme matériau de départ à une vitesse de 10°Cmin ⁻¹	97
5.11 Spectroscopie d'impédance électrochimique à différents potentiels d'après le diagramme de Nyquist entre les fréquences 100KHz et 0,01Hz A; Diagramme complet B; Aggrandissement	99
5.12 Model utilisé pour le système d'une pile bouton.....	100
5.13 Résistance de transfert de charge en fonction du potentiel pour le système pEDOT-LiFePO ₄	101
5.14 Courbes de charge et décharge pour le pEDOT-LFMP à C/10 avec un collecteur de courant Al/C	102

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
0.1 Pourcentage d'une électrode composite.	7
3.1 Conductivité électronique de la phase séparée et de la solution solide expérimentale	63

RESUME

Dans ce mémoire, l'étude des batteries lithium-ion étaient le point central des recherches. Plus précisément, les matériaux de cathode primaient avec le LiFePO_4 , le $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ et le $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{PO}_4$ desquels ils démontraient une conductivité électronique faible. Pour mieux comprendre ce paramètre, la conductivité électronique est mise de l'avant afin d'étudier ces matériaux actifs. Dans un premier lieu, la conductivité électronique des matériaux était analysée par une nouvelle méthode d'analyse du mécanisme de délithiation *in situ* avec une cavité de perturbation micro-ondes. Par la suite, un polymère conducteur a été synthétisé autour des nanoparticules afin d'augmenter la conductivité électronique de l'électrode pour l'application des matériaux dans des batteries.

Premièrement, la technique de perturbation micro-ondes consistait en une réaction gaz solide qui permettait d'observer le mécanisme de délithiation des matériaux actifs. Avant d'effectuer des essais sur d'autres matériaux actifs, il fallait valider la technique avec le LiFePO_4 qui servira de composé de référence. Pour le LiFePO_4 , deux mécanismes étaient étudiés, soit la séparation de phase et la solution solide. Deux échantillons ont été synthétisés pour étudier ces mécanismes. Après quatre étapes, la solution solide a été préparée puis caractérisée par la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie UV-visible en réflectance. Ces caractérisations ont montré que la solution solide consistait en un mélange d'état de valence entre le Fe^{2+} et le Fe^{3+} . Dans le cas de la séparation de phases, ces mêmes caractérisations ont montré qu'il y avait présence de la phase riche en lithium (LFP) et pauvre en lithium (FP). Par après, les deux échantillons ont été analysés par une oxydation dynamique en mesurant la conductivité. Cependant, l'appareillage avait un problème de stabilité qui faisait varier la ligne de base et un problème avec le volume de l'échantillon engendrait des hausses de conductivité qui ne devaient pas survenir. En revanche, les résultats montraient que l'échantillon avec les phases séparées revenait à la même conductivité qu'au commencement de la réaction gaz-solide tandis que la solution solide démontrait une baisse de conductivité électronique lors de l'oxydation. Avant de passer à d'autres matériaux actifs, il faudra résoudre ces problèmes techniques.

Le $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP) possède des propriétés intéressantes en tant que matériau actif dans une batterie lithium-ion mais les propriétés de transport de masse, c.à.d. la

conductivité ionique et électronique et la diffusion du lithium lui faisaient défaut. Il serait donc possible d'étudier la conductivité ionique et électronique lors de la déinsertion du lithium avec un gaz, NO_2 ou Cl_2 . Toutefois, avant d'effectuer des réactions *in situ*, il faudrait valider la réaction de façon *ex situ* par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X (DRX). Avec le NO_2 , il y avait formation de V_2O_5 qui détruisait la structure du LVP. En ce qui concerne la réaction avec le Cl_2 , le $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ s'oxydait en $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ mais la spectroscopie IR et la DRX ne montraient pas de changement malgré une diminution du pourcentage de lithium prouvée par analyse élémentaire. La réversibilité est ensuite étudiée lors de la réaction avec le LiI . Le composé passait de $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ à $\text{Li}_{2,5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ sans aucun changement notable au niveau structural. En conclusion, il ne sera pas possible d'étudier la réaction de façon *in situ* puisque les changements structuraux ainsi que chimiques ne sont pas significatifs.

Pour améliorer la fonctionnalité des matériaux actifs, il faut augmenter la conductivité électronique de la cathode. Pour arriver à ce but, l'ajout de carbone était nécessaire. Par contre, le carbone supplémentaire rajoutait une masse sans performance électrochimique. L'une des solutions consistait à remplacer le carbone supplémentaire par un polymère conducteur. Le polymère utilisé pour ce mémoire était le poly(3,4-dioxyéthylèthiophène) (pEDOT). Le pEDOT offrait des caractéristiques intéressantes comparativement aux autres polymères conducteurs comme une bonne conductivité électronique, flexion mécanique et stabilité thermique.

Une méthode de polymérisation avec un chauffage doux a été utilisée pour polymériser le pEDOT autour des nanoparticules de LFP. En réinsérant du lithium dans le LFP partiellement lithié, le polymère se formait autour des nanoparticules. La spectroscopie infrarouge et la microscopie électronique à transmission ont été utilisées pour confirmer la présence du pEDOT. La diffraction des rayons X confirmait la cristallinité ainsi que la réinsertion complète du matériau. Le pEDOT-LFP est ensuite utilisé pour fabriquer des électrodes sans ajout de carbone supplémentaire qui étaient par la suite insérées dans des piles bouton Li-ion. Les résultats électrochimiques démontraient que le pEDOT-LFP donne environ 170 mAhg^{-1} de capacité spécifique, qui est la valeur théorique du LFP et un potentiel de 3,45V. La spectroscopie d'impédance électrochimique a été effectuée pour évaluer la conductivité électronique du polymère à plusieurs potentiels. Les résultats d'impédance démontraient que le pEDOT n'était plus dopé à partir de 2,8V. Pour l'intervalle de potentiel d'oxydation et de réduction du LFP, le pEDOT conservait une bonne conductivité électronique. L'utilisation d'un polymère conducteur présentait plusieurs avantages tels que l'augmentation de la masse active, une bonne conductivité électronique ainsi qu'une polymérisation avec peu de dépense

énergétique. Pour les travaux futurs, le revêtement de pEDOT sur d'autres matériaux de cathode est donc envisagé.

Mots clés : Batterie au lithium, matériaux actifs, mécanisme de délithiation, conductivité électronique, pEDOT

INTRODUCTION

0.1 Mise en contexte

La situation environnementale préoccupe de plus en plus depuis quelques années. Effectivement, le réchauffement planétaire, causé entre autre par les émissions de gaz à effet de serre, provoque plusieurs désastres naturels comme la fonte des glaciers. Récemment, plusieurs îles dans le pacifique ont été englouties par les eaux à cause de la fonte des glaciers qui augmente le niveau de la mer.(W.Cornwall, 2016) Il y a donc des enjeux énormes afin de diminuer les effets de la hausse de la température. La diminution des gaz à effet de serre est une priorité gouvernementale mais également privée. Certaines compagnies se consacrent de plus en plus à obtenir des conditions favorables pour contribuer à cette perspective.(E.Graham-Rowe, 2012) Ces dernières années, l'électrification du système de transport est devenu l'un des domaines les plus actifs. Les compagnies automobiles ainsi que le gouvernement du Québec investissent dans la recherche pour obtenir des meilleurs systèmes de stockage d'énergie. Plus particulièrement, il faut concentrer les efforts afin d'améliorer la densité énergétique et la puissance spécifique. Ces deux facteurs permettront d'obtenir des automobiles avec une plus grande autonomie pour rivaliser avec les performances des automobiles à combustions.(A.Poullikkas, 2015) L'une des façons d'évaluer ces paramètres est avec un diagramme de Ragone. (Figure 0.1)

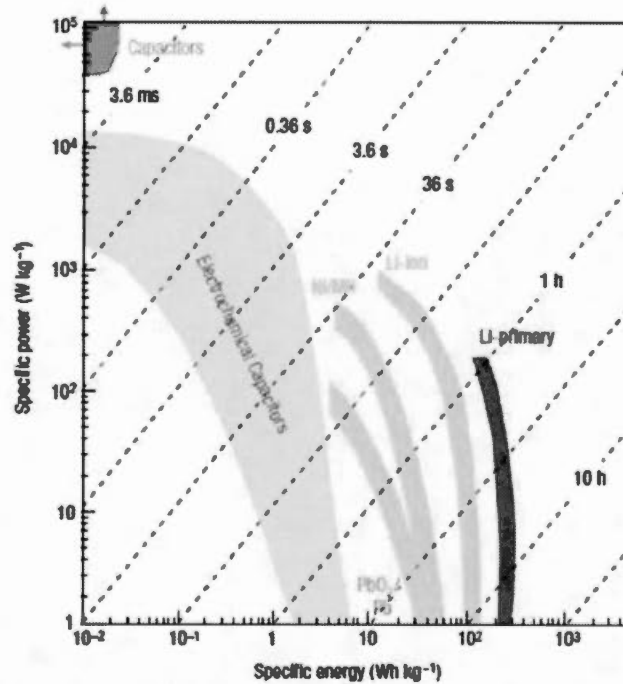


Figure 0.1 : Diagramme de Ragone(P.Simon, 2008)

Le diagramme de Ragone consiste à tracer la puissance spécifique en fonction de l'énergie spécifique. La puissance spécifique est la vitesse à laquelle le système de stockage d'énergie peut délivrer celle-ci. Pour ce qui est de l'énergie spécifique, ce paramètre représente la quantité d'énergie que le système de stockage peut emmagasiner.(P.Simon, 2008) Pour ce mémoire, la technologie des batteries lithium-ion sera la pierre angulaire. Ce système de stockage d'énergie a été développé par SONY en 1991. Aujourd'hui, plusieurs compagnies l'utilisent dans des appareils mobiles grâce à leur grande performance. Des compagnies comme Tesla utilise les batteries lithium-ion soit dans la confection des automobiles électriques ou pour des usages domestiques. Pour les voitures électriques, la Tesla Model S détient actuellement la plus grande autonomie sur le marché avec environ 425 km. Le Powerwall qui est jumelé avec les piles solaires est un exemple que Tesla propose

pour les usages domestiques.(www.Tesla.Com) Le but de ce mémoire consistera à l'amélioration et la compréhension du fonctionnement des batteries lithium-ion.

0.2 Batteries lithium-ion

Les batteries lithium-ion sont des systèmes de stockage d'énergie à insertion et désorption du lithium.(M.Winter, 2004) La batterie est composée d'une électrode positive (cathode) et d'une électrode négative (anode) qui sont séparées par un séparateur. Les électrodes sont immergées dans un électrolyte afin de pouvoir avoir un transport d'ions entre les deux électrodes. Ensuite, il y a un circuit externe qui relie les électrodes pour le transport de l'électron qui produira l'énergie nécessaire pour faire fonctionner l'appareil mobile.(J.B.Goodenough, 2013) La figure 0.2 montre une schématisation d'une batterie lithium-ion.

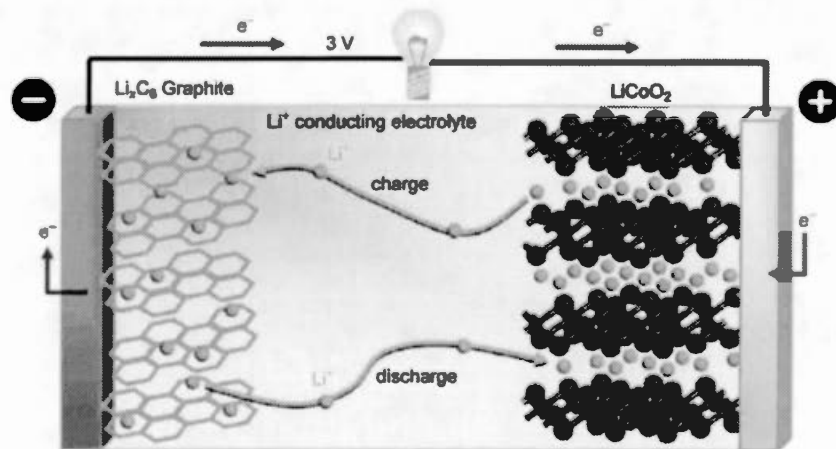


Figure 0.2 : Fonctionnement d'une batterie lithium-ion pour une décharge(P.Bruce, 2008)

La figure 0.2 montre le fonctionnement pour une charge et une décharge pour le transport du lithium et uniquement une décharge pour les électrons. Pour les deux processus, il faut avoir une différence de potentiel entre les deux électrodes pour induire le transport de lithium à travers l'électrolyte. Par la suite, un courant est imposé à la batterie afin de produire la réaction oxydo-réduction aux électrodes, i.e. transfert de charge (C.Zu, 2011). Comme illustré dans la figure 0.2, pour la charge, il y aura un transfert d'électron à l'électrode puis l'électron passera dans le circuit externe de la cathode vers l'anode. Par la suite, le lithium est transporté à travers l'électrolyte pour se réinsérer à l'intérieur de la structure de l'anode. Pour une charge, l'électron produit passera dans le circuit externe pour alimenter l'appareil voulu. Pour la décharge, c'est la réaction inverse qui se produit mais la polarité des électrodes changent durant ce processus. (J.B.Goodenough, 2013)

Pour la figure 0.2, l'anode est constituée de graphite qui possède un potentiel de réduction de 0,2V par rapport au lithium. (J.B.Goodenough, 2013). Effectivement, l'une des principales caractéristiques des anodes est d'avoir un potentiel peu élevé, qui peut emmagasiner un grand nombre d'atomes de lithium et qui ne se dégrade pas durant les nombreux cycles. (W.Zhang, 2011). Dans un cycle, il y a une charge et une décharge. Les matériaux utilisés pour l'anode sont généralement le graphite, le silicium ou le lithium-titanate (LTO). (G.Nazri, 2009)

Pour l'électrolyte, il faut un composé qui a une haute conductivité ionique et qui reste stable à un haut potentiel. Les principaux électrolytes utilisés sont dissous dans des composés organiques comme le carbonate d'éthylène (EC) et le diméthylcarbonate (DMC) avec l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) ou le perchlorate de lithium (LiClO_4). (G.Nazri, 2009 ; J.B.Goodenough, 2013). Dans certaines batteries, l'utilisation d'un liquide ionique permet d'avoir des performances sur un plus grand nombre de cycles pour ainsi augmenter la fiabilité de la batterie. (X.Zhang, 2014a)

0.3 Matériau actif pour cathode

La cathode est l'électrode dont il sera question durant ce mémoire. Cette électrode est généralement composée d'un oxyde de métal qui est surtout situé dans la première rangée des métaux de transition.(J.B.Goodenough, 2013) Dans la figure 0.2, il s'agit du LiCoO_2 qui possède d'intéressantes propriétés comme un haut voltage, 4,2V par rapport au lithium, et une bonne capacité, 160 mAhg^{-1} .(P.Bruce, 2008 ; Y.Takahashi, 2008) Dans la plupart des batteries, les compagnies utilisent les métaux de transition comme le fer, le manganèse, le cobalt et le nickel. Au niveau des caractéristiques, il y a quelques ressemblances avec l'anode puisqu'il faut avoir un matériau avec une bonne cyclabilité et qui peut fournir beaucoup d'électrons à un haut potentiel.(J.B.Goodenough, 2013) Ces derniers paramètres sont importants puisqu'ils vont dicter la quantité d'énergie que la batterie peut fournir. L'équation 0.1 donne la relation entre le voltage, la capacité et l'énergie spécifique.(C.Zu, 2011)

$$E = \text{voltage} \times \text{capacité} = V \times \text{Ah Kg}^{-1} = \text{Wh Kg}^{-1} \quad \text{Équation 0.1}$$

Le voltage est donné par la différence de potentiel entre les deux électrodes et la capacité correspond au nombre d'électrons que la cathode peut donner par quantité de masse. L'un des matériaux qui a été énormément étudié et utilisé durant les dernières années est le Phosphate de Fer lithié, LiFePO_4 (LFP). Ce matériau qui possède un potentiel d'oxydation de 3,45V vs Li/Li^+ possède une capacité spécifique théorique de 170 mAhg^{-1} .(A.K.Pahdi, 1997) L'équation 0.2 est utilisée afin de pouvoir ressortir la capacité théorique d'un matériau actif.(D.Linden, 2001) Dans cet exemple, il s'agit du LiFePO_4 .

$$\text{Capacité} = \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \left(\frac{96485 \text{ A.s mol}^{-1}}{158 \text{ g mol}^{-1}} \right) = 170 \text{ mAh g}^{-1} \quad \text{Équation 0.2}$$

D'après l'équation 0.1, le LiFePO_4 donne une énergie spécifique de 595 Wh Kg^{-1} . Pour essayer d'augmenter l'énergie spécifique, plusieurs stratégies peuvent être utilisées. Par exemple, il serait possible de changer le métal de transition qui

donnerait un potentiel plus élevé comme le manganèse. Le LiMnPO_4 possède une capacité théorique similaire que le LiFePO_4 mais avec un potentiel de 4,1V vs Li/Li^+ .(V.Aravindan, 2013) Par contre, ce matériau actif a une faible cinétique de délithiation qui fait en sorte que l'énergie spécifique diminue. Pour diminuer ce problème, il serait possible de faire un matériau avec le fer et le manganèse selon certaines proportions. Cela donnerait un matériau composite tel que le $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{PO}_4$.(M.Saulnier, 2016) Cependant, il reste toujours des problèmes de vitesse de cyclage pour ce matériau à cause de la faible conductivité électronique et ionique lorsqu'il y a un pourcentage élevé de manganèse.(G.Kobayashi, 2009) Dans ce mémoire, il sera également question du $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Ce matériau n'est pas capable de fournir de l'énergie rapidement à cause de sa conductivité électronique.(X.Zhang, 2014a)

0.4 Composante pour électrode composite

Il y a trois composantes qui constituent une électrode composite, soit un agent liant, du carbone ainsi que le matériau actif.(T.Marks, 2011) La figure 0.3 montre la schématisation d'une électrode classique.

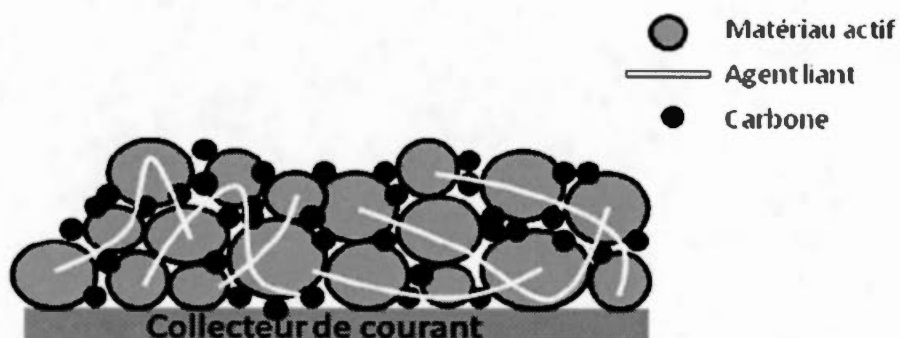


Figure 0.3 : Électrode composite

Pour la figure 0.3, l'agent liant maintient la connexion entre les nanoparticules. L'utilisation de nanoparticules pour les électrodes sert à diminuer l'effet de la diffusion à l'intérieur de celle-ci. Par la suite, le carbone aide à assurer une bonne conductivité électronique pour l'ensemble de l'électrode. Par contre, ces deux constituants ne sont pas actifs électrochimiquement(T.Marks, 2011). Le tableau 0.1 montre les pourcentages des éléments qui forment une batterie.(L.Gaines, 2000)

Tableau 0.1 : Pourcentage des constituants d'une électrode composite

ÉLECTRODE POSITIVE	POURCENTAGE
COLLECTEUR DE COURANT,	6%
MATÉRIAU ACTIF	41%
ÉLECTRODE NÉGATIVE	23%
	30%

Pour obtenir une meilleure performance de la batterie, il y a plusieurs éléments qui peuvent être modifiés. Dans le cadre de ce mémoire, l'un des aspects qui a été modifié est l'agent liant ainsi que l'additif de carbone. Effectivement, en utilisant un polymère conducteur, il y a diminution de la quantité d'agent liant et élimination de l'additif de carbone.(D.Lepage, 2011)

0.5 Diffusion à travers une électrode composite

Toutes les composantes d'électrode composite sont nécessaires pour permettre le transfert des électrons et le transport du lithium à la surface des nanoparticules. Le transfert des électrons va être aidé par la présence du revêtement de carbone ainsi que le carbone supplémentaire ajouté pour former l'électrode.(N.Ravet, 1999) Pour ce qui est de la diffusion des ions lithium, il faut que le lithium ait de l'espace pour rentrer à l'intérieur de l'électrode. Il faut donc une bonne porosité. Avec les diverses composantes inactives de l'électrode, il y aura des résistances électronique et ionique qui influenceront les performances de la batterie.(M.Park, 2010)

Il vient donc la notion de tortuosité, τ , qui définit le transport de masse à l'intérieure de l'électrode. Avec la notion de tortuosité, les paramètres comme la taille du matériau actifs utilisés, et la présence de différentes grosseurs de pores influenceront la diffusion du lithium. La figure 0.4 illustre le transport du lithium à travers une électrode.(Y.Oumellal, 2011)

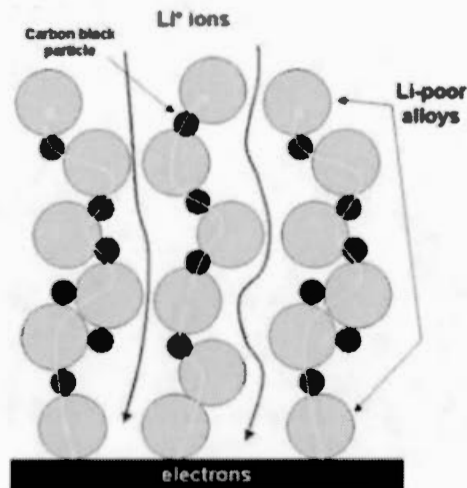


Figure 0.4 : Diffusion du lithium à travers l'électrode

Pour définir la diffusion du lithium, l'équation 0.3 donne la diffusion avec la tortuosité:(I.Thorat, 2009)

$$D_{eff} = \frac{D\epsilon}{\tau} \quad \text{Équation 0.3}$$

où D_{eff} est la diffusion effective, D représente la diffusion intrinsèque, ϵ est la porosité et τ est la tortuosité. Si la tortuosité donne 1, la diffusion est uniforme et parallèle mais si la valeur est en-dessus de 1, le transport de masse se fera difficilement à travers l'électrode.(I.Thorat, 2009) L'un des paramètres qui influence la tortuosité est la nature du matériau actif. Pour mieux comprendre comment le lithium est transporté, il faut étudier le mécanisme d'insertion et désertion du lithium.(I.Thorat, 2011) Également, il faut tenir compte de la tortuosité pour l'utilisation d'un recouvrement de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) pEDOT autour des nanoparticules. Dans les deux cas, le matériau au centre dans ce mémoire sera le LiFePO_4 .

0.6 Phosphate de fer lithié (LiFePO_4)

Au niveau de la structure, le LFP possède une structure *olivine* lorsqu'il est complètement lithié, (LiFePO_4) et une structure *hétérosite* lorsqu'il ne contient plus de lithium, (FePO_4). La figure 0.5 montre la structure du LFP. (M.Tang, 2010)

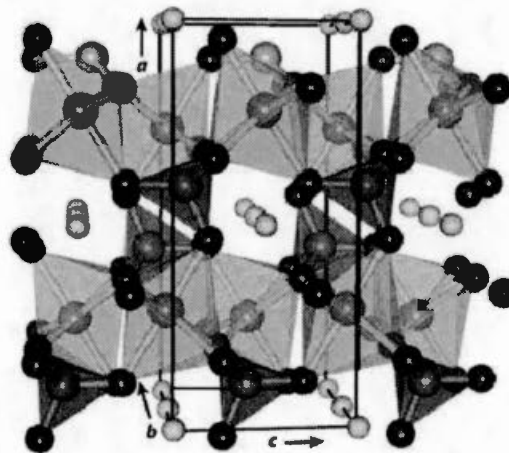


Figure 0.5 : Structure olivine du LiFePO_4

Pour la figure 0.5, le jaune représente le fer, le mauve est le phosphate, le rouge et le vert représente respectivement l'oxygène et le lithium. Cette structure complètement lithiée possède des ions lithium insérés à l'intérieur des mailles qui donnent l'état d'oxydation +2 pour le fer. Lorsque le lithium est désinséré, la maille est vide et l'état d'oxydation du fer devient +3. La figure 0.6 montre le diagramme de phase du LFP à différent pourcentage de lithium inséré dans la structure.

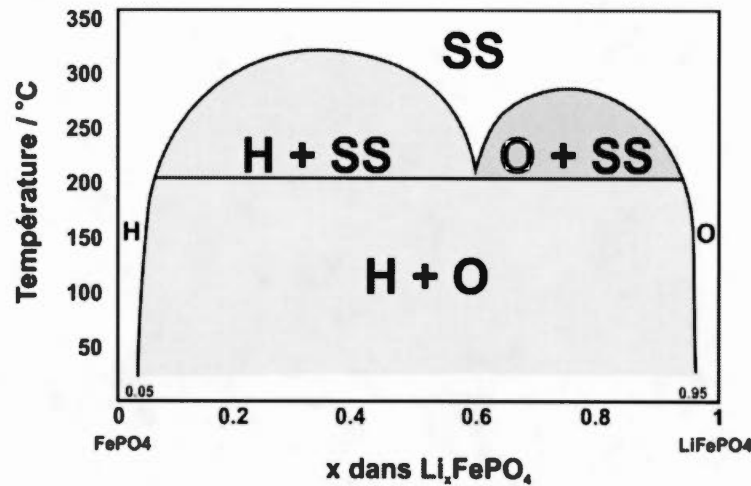


Figure 0.6 : Diagramme de phase du LiFePO₄(S.Furutsuki, 2012)

Pour cette figure, le H signifie une structure *hétérosite*, le O est la structure *olivine* et le SS est la solution solide. Ce dernier état est une distribution uniforme du lithium à travers le matériau. Pour ce mémoire, il sera question du mécanisme de délithiation du LiFePO₄. Comme l'illustre la figure 0.6, à basse température, la délithiation passe par la structure *olivine* et *hétérosite*, i.e. une délithiation par séparation de phases.

Depuis sa première apparition dans la littérature (A.K.Pahdi, 1997), le LiFePO₄ constitue l'un des matériaux les plus performants en tant que cathode pour les batteries lithium-ion. Par contre, il y a une diffusion du lithium qui est limitante avec des valeurs entre 10^{-18} et 10^{-12} cm²s⁻¹. (C.Kuss, 2014) Ce problème résulte de la faible conductivité électronique du LFP puisque cette valeur atteint seulement 10^{-9} à 10^{-10} S cm⁻¹. (C.Wang, 2007 ; J.Molanda, 2013 ; S.Chung, 2002) Pour contrer cette faible conductivité électronique, une couche de carbone est ajoutée autour des particules afin d'atteindre 2×10^{-5} S cm⁻¹. (N.Ravet, 1999) Malgré cette hausse de la conductivité, il faut encore ajouter du carbone lors de la fabrication du film pour la connexion entre les nanoparticules. (C.Delacourt, 2006) Lors de ce mémoire, il sera question d'étudier la conductivité du LFP. Depuis quelques années, plusieurs expérimentations *in situ*

ont été effectuées afin d'étudier le mécanisme de délithiation du LFP.(P.Harks, 2015) En revanche, aucune étude n'a été portée sur la conductivité électronique de façon *in situ* malgré l'importance de ce paramètre.

Puisqu'il s'agit de l'étude *in situ* d'une réaction gaz-solide avec le NO_2 , il faudra tenir compte des différents mécanismes de désinsertion du lithium pour le LFP. Les principaux modèles avec interface utilisés afin d'expliquer le mécanisme sont le model "Core-Shell"(A.K.Pahdi, 1997), le model "Shrinking-Core"(V.Srinivasan, 2006) et le model "Domino-Cascade"(C.Delmas, 2008). Pour tous ces modèles, le point commun est l'interface entre les deux phases qui peut être considérée comme une solution solide de LFP. Cette solution solide est un mélange en la phase riche entre lithium et pauvre en lithium du LFP.(J.Niu, 2014 ; S.Furutsuki, 2012) Lorsque cette interface se produit, il a modification de la bande interdite qui devrait augmenter la conductivité électronique du matériau et ainsi faciliter la désinsertion/insertion du lithium.(S.Furutsuki, 2012)

Tous ces modèles ont une interface de solution solide à créer et le lithium partira spécifiquement de cette interface puisqu'elle possède une conductivité électronique plus élevée. Par contre, si le LFP est intégralement sous forme de solution solide, la délithiation se fera de façon aléatoire. Dans chaque cas, le mécanisme devrait être différent puisque la solution solide devrait avoir une délithiation optimale au commencement puisque la conductivité électronique est plus élevée. La figure 0.7 illustre les deux mécanismes du LFP qui seront étudiés.

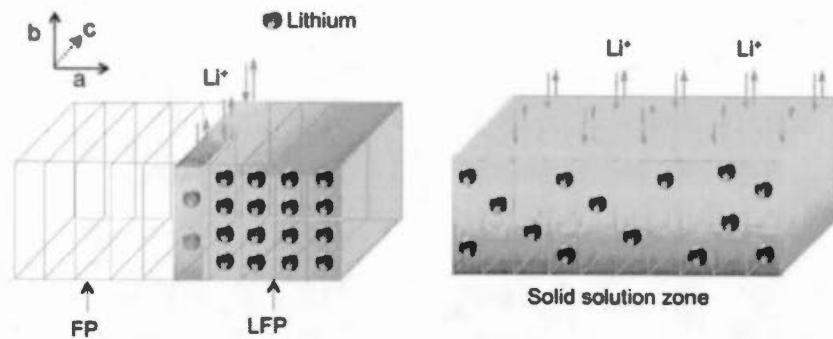
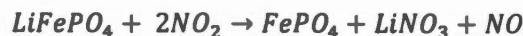


Figure 0.7 : Mécanisme de désinsertion du lithium par séparation de phase et par solution solide(J.Niu, 2014)

Pour étudier cette augmentation de conductivité liée à l'interface de la solution solide, une technique de la perturbation d'une cavité par micro-ondes sans contact était utilisée.(M.Eichelbaum, 2012) Pour la perturbation de la cavité, la conductivité est mesurée par l'intermédiaire du changement du champ électrique à l'intérieure de la cavité. Ce phénomène survient lors qu'un champ électrique est appliqué au matériau LFP. Les ondes micro-ondes serviront de perturbation ainsi que d'onde détectrice pour mesurer la conductivité électronique.

En somme, le projet consiste à mesurer la conductivité électronique *in situ* du LFP. Ce matériau servira principalement de référence pour développer la technique pour étudier la conductivité électronique lors de l'insertion et la désinsertion du lithium. En effet, le LFP est un matériau amplement étudié ces dernières années et il est énormément documenté dans la littérature. La réaction avec le gaz avait déjà été utilisée dans des projets du groupe du Pr.Schougaard. (C.Kuss, 2013)

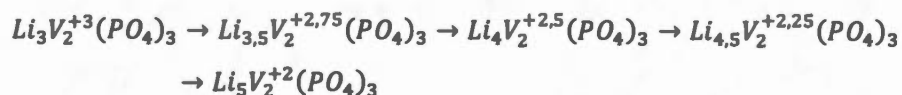


Formule 0.1

Le point de départ pour le projet est le LiFePO_4 mais cette technique servirait à étudier d'autres matériaux actifs pour la cathode qui ont un mécanisme plus complexe.

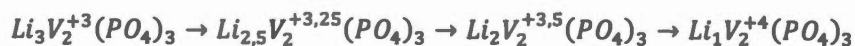
0.7 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

Dans la section précédente, il a été question du LiFePO_4 qui est l'un des matériaux actifs les plus étudiés de ces dernières années.(A.Yamada, 2001 ; H.Huang, 2001 ; S.Chung, 2002 ; Z.Chen, 2002) Un autre matériau actif intéressant basé sur une structure monoclinique est le $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP). Ce matériau peut être à la fois utilisé comme anode(X.Zhang, 2014b) puisse qu'il peut emmagasiner plus de lithium et comme cathode.(X.Zhang, 2014c) Dans le cas de l'anode, la formule 0.2 montre que le vanadium du matériau de départ possède un état d'oxydation de +3 et atteint un état d'oxydation de +2 lorsqu'il est complètement lithié, c'est-à-dire avec cinq atomes de lithium.(X.Zhang, 2014c)



Formule 0.2 (W.Mao, 2013 ; X.Zhang, 2014c)

Dans le cadre du présent projet, il s'agit d'étudier le cas de la réaction de la cathode et donc, l'oxydation du $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Ainsi, l'état d'oxydation du vanadium passera de +3 à +4, selon la formule 0.3.



Formule 0.3(J.Su, 2013 ; W.Mao, 2013)

Ce matériau possède des caractéristiques intéressantes pour une cathode telles qu'une haute densité d'énergie, une bonne stabilité, un coût faible ainsi qu'une mobilité ionique efficace puisque le $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ a une diffusion du lithium en trois dimension. (X.Rui, 2014 ; X.Zhang, 2014b) Dans la littérature, la diffusion du lithium dans le $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ donne $10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ par GITT (H.Huang, 2009) et $10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ par voltampérométrie cyclique (VC) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) (T.Jiang, 2010). Dans le cas du LiFePO_4 , les atomes de lithium diffusent à l'intérieure du matériau à $10^{-14} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (C.Kuss, 2013). Au point de vue électrochimique, le $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ a une capacité spécifique théorique de 197 mAh g^{-1} avec un potentiel de $4,8\text{V}$ vs Li/Li^+ (X.Zhang, 2014b).

Cependant, à cause de son potentiel d'oxydation élevé, les performances diminuent rapidement dans le temps avec les électrolytes standards qui ont tendance à se dégrader. (H.Huang, 2002) Par exemple, l'électrolyte communément utilisé dans les batteries est le EC/DMC à 1M de LiPF_6 qui se dégrade à un potentiel d'environ $3,97\text{V}$ à $4,27\text{V}$. (K.Xu, 2004) Pour contrer cet effet, le LVP est utilisé avec le liquide ionique aprotic N-butyl-N-méthylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI) afin d'augmenter la performance du matériau actif. (X.Zhang, 2014a)

Un autre problème de ce matériau est que le LVP souffre d'une conductivité électronique faible limitant les performances électrochimique. (X.Zhang, 2014b) Pour compenser cette conductivité électronique faible, le LVP est synthétisé pour former des particules en forme de nanotiges. Cette structure donne une bonne conductivité ainsi qu'une cyclabilité stable en plus de la formation d'une couche de carbone autour des nanoparticules. (X.Zhang, 2014b)

L'un des objectifs consisterait à étudier la conductivité du LFP en utilisant une réaction *in-situ* avec le NO_2 . Avant d'effectuer la caractérisation *in situ*, cette réaction avait d'abord été analysée *ex-situ* pour valider l'efficacité du procédé. Ainsi, plusieurs expériences ont vérifié que la réaction était plausible, entre autre, des caractérisations

pour étudier la structure et l'électrochimie du matériau.(C.Kuss, 2013) Le but du présent chapitre est de caractériser le matériau LVP pour pouvoir valider la réaction avec le NO_2 qui présente un potentiel d'oxydation de 5,1V vs Li/Li^+ comparativement à 4,8V vs Li/Li^+ pour le LVP. (A.Yamada, 2001 ; X.Zhang, 2014b). Pour ce faire, la diffraction des rayons X sera utilisée pour suivre le changement de la structure durant la délithiation et la spectroscopie infrarouge sera employée afin d'analyser les liaisons phosphate oxygène ainsi que les liaisons vanadium oxygène.

0.8 pEDOT-LiFePO₄

Dans les sections précédentes, la conductivité électronique est le point culminant pour l'étude du mécanisme du LiFePO_4 . Ce paramètre résulte directement de la résistance du transfert de l'électron lorsqu'un courant est appliqué au début de la délithiation d'une batterie.(A.J.Bard, 2001) Pour aider à diminuer la résistance et obtenir une meilleure conductivité électronique et ionique, une couche de carbone recouvre la nanoparticule pour aider les performances électrochimique.(N.Ravet, 1999) En revanche, la couche de carbone ne suffit pas à obtenir des résultats électrochimiques satisfaisants.(R.Dominko, 2003) Il faut donc rajouter du carbone supplémentaire pour avoir une meilleure connexion entre les nanoparticules.(R.Malik, 2013) Ce carbone rajouté aide à la performance de la batterie mais cet ajout n'a pas de performance électrochimique intrinsèque. Ceci diminue la capacité de stockage d'énergie de la cathode.(N.D.Trinh, 2013)

L'alternative pour éviter d'utiliser du carbone supplémentaire est d'utiliser un polymère conducteur.(D.Wang, 2009) L'un des exemples de polymères utilisés pour augmenter les performances du LiFePO_4 est le polypyrrole. D'autres matériaux actifs comme le LiMn_2O_4 (C.Arbizzani, 2002) et le LiCoO_2 (L.Her, 2006) ont été combinés avec un polymère conducteur. Dans le cas de ces deux articles, le poly(3,4-dioxyethylenethiophene (pEDOT) fut le polymère de prédilection. Dans le groupe du Pr Schougaard, ce polymère a été combiné avec le LiFePO_4 pour donner des résultats

intéressants.(D.Lepage, 2011 ; N.D.Trinh, 2013) Le pEDOT offre des caractéristiques intéressantes comme la conductivité électronique, la flexion mécanique et la stabilité thermique. (H.Dinh, 2011 ; L.Zhan, 2008) Dans les travaux pour l'obtention du pEDOT autour des nanoparticules de LiFePO_4 , il fallait que le LFP partiellement lithié ait une oxydation intrinsèque suffisamment forte pour produire la polymérisation du EDOT.(D.Lepage, 2011)

Pour ce projet, le but est de reproduire la polymérisation du pEDOT sur les nanoparticules de LFP. Pour ce faire, l'échantillon décarbonisé produit dans le chapitre 3 sera le matériau actif utilisé. Cependant, après la décarbonisation, l'échantillon est complètement délithié. Dans l'article de référence pour cette polymérisation(D.Lepage, 2011), l'échantillon de LFP était partiellement lithié pour contrôler la quantité de pEDOT autour des nanoparticules. La réaction de polymérisation est donc reproduite sur un échantillon partiellement lithié comme il a été fait dans le passé mais également, sur un échantillon complètement délithié. Par après, l'échantillon sera analysé par spectroscopie d'impédance électrochimique pour évaluer le transfert de charge à différents potentiels du LiFePO_4 . Finalement, la réaction sera reproduite sur le matériau $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{PO}_4$.

0.8 Bande interdite

Pour discuter de la conductivité électronique, il est nécessaire de passer par la théorie des bandes d'orbitales. Pour une molécule en solution, il y aura deux niveaux qui sont généralement étudiés par la spectroscopie, soit la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Pour un solide, les orbitales s'associent pour former des bandes comme l'illustre la figure 0.8.

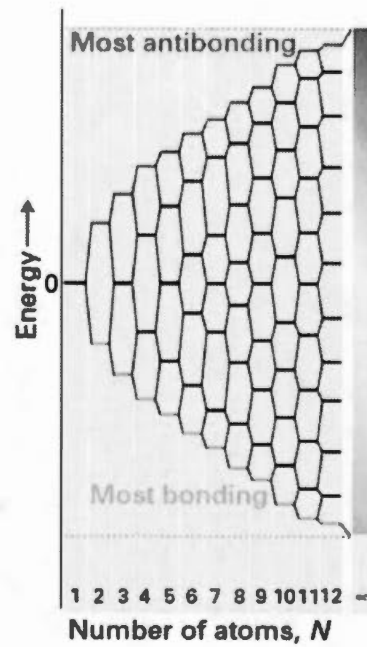


Figure 0.8 : Énergies des orbitales formées par plusieurs atomes(D.Shriver, 1999)

Par la suite, il y a trois cas possibles qui peuvent survenir par rapport à la théorie des bandes orbitales. La figure 0.9 montre la théorie des bandes pour un solide conducteur, semi-conducteur et un isolant.

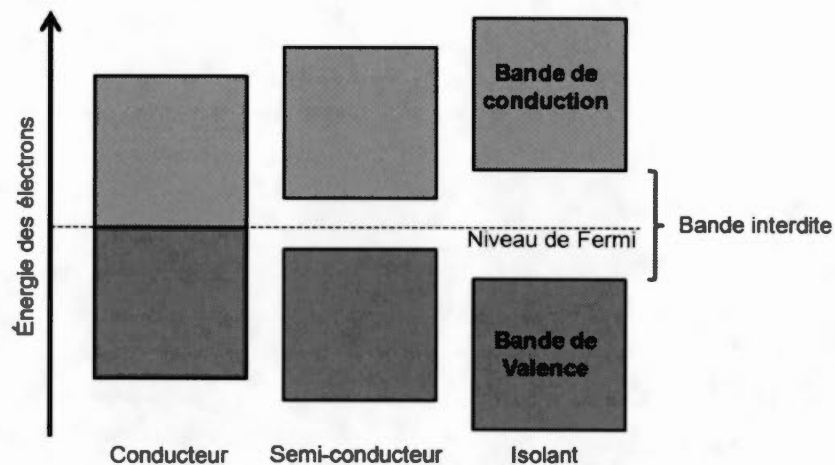


Figure 0.9 : Théorie des bandes

Pour un solide conducteur, il n'y aura pas de séparation entre la bande de conduction (niveau libre) et la bande de valence (niveau occupé par les électrons). Dans ce cas, le niveau de Fermi (E_F), qui est le niveau de plus haute énergie occupé à 0°K, est au dessus des électrons de la bande de valence et ils peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction aisément.(D.Shriver, 1999) Un isolant est l'effet contraire d'un conducteur où la bande interdite, qui est l'écart entre la bande de conduction et de valence, sera très grande. Pour qu'il soit un isolant, la bande interdite doit être supérieure à 1eV. En effet, un semi-conducteur possède une bande interdite d'environ 1eV et les matériaux isolants devraient avoir une bande interdite plus grande que celle d'un semi-conducteur.(C.Kittel, 1996) Pour un solide semi-conducteur, il aura un écart entre les deux bandes qui fait en sorte que les électrons doivent passer une barrière d'énergie pour aller de la bande de valence à la bande de conduction. Il y a plusieurs sources d'énergies qui peuvent faire promouvoir l'électron à la bande de conduction tel que l'énergie solaire. L'un des moyens pour que le semi-conducteur diminue cette barrière d'énergie, c'est en dopant le matériau. En effet, avec un agent dopant, le semi-conducteur peut donc augmenter sa conductivité

électronique. La figure 0.10 montre les deux possibilités de dopage pour un semi-conducteur.

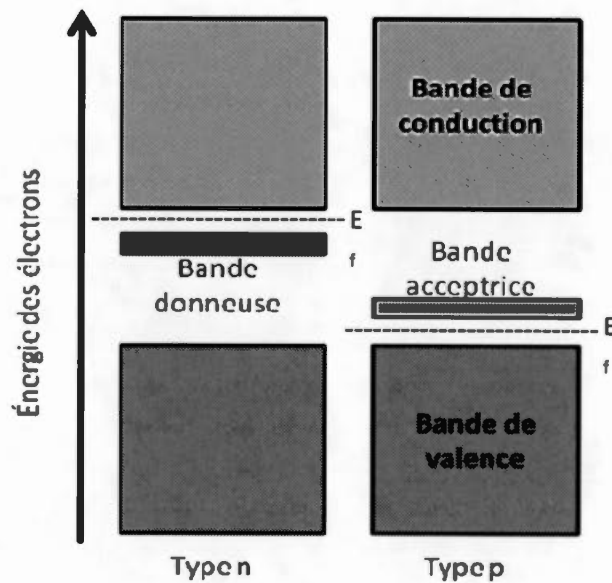


Figure 0.10 : Semi-conducteurs dopés type n et type p

Dans un premier cas, le dopage peut être de type n où un élément sera incorporé avec une orbitale rempli d'électron qui sera une bande donneuse. Le niveau de Fermi changera pour passer entre la bande donneuse et la bande de conduction. Pour un type p, un élément avec une bande acceptrice sera incorporé pour avoir un accès plus proche à la bande de valence et ainsi diminuer l'énergie du niveau de Fermi. (D.Shriver, 1999)

0.10 L'effet dopant du TFSI sur le pEDOT

Dans le cadre de ce mémoire, le pEDOT sera utilisé comme polymère conducteur puisqu'il sera dopé avec le bis(trifluorométhane)sulfonimide (TFSI). En effet, le TFSI incorporera une bande acceptrice pour obtenir un polymère dopé type p. La figure 0.11 montre le pEDOT dopé par le sel TFSI.

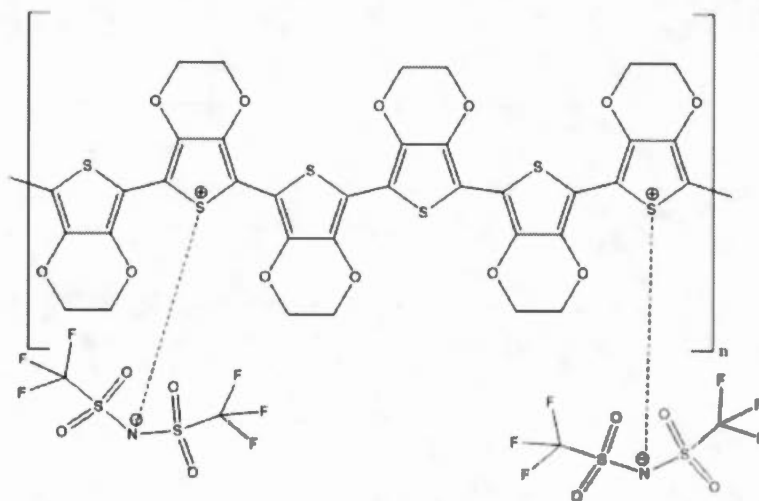


Figure 0.11 : pEDOT dopé par le TFSI

Comme le polymère possède des charges positives ainsi qu'une chaîne planaire, il y aura une combinaison entre chaque orbitale π qui résultera d'une bonne conductivité électronique. Effectivement, en ayant la combinaison des orbitales, il y aura un effet dopant résultant de l'addition du TFSI. Dans la littérature, le pEDOT dopé avec le TFSI atteint des conductivités de $0,1 \text{ Scm}^{-1}$. (D.Lepage, 2011) Cependant, si l'effet dopant n'est pas efficace, le polymère agira comme un isolant. Pour obtenir l'effet dopant ainsi que la polymérisation du pEDOT, il faut avoir un matériau actif qui possède un potentiel d'oxydation au-dessus de $3,0 \text{ V vs Li/Li}^+$ pour démarrer la

réaction. En même temps que l'insertion du lithium, le polymère se forme autour des nanoparticules en utilisant le TFSI comme agent dopant.(D.Lepage, 2011) La figure 0.12 illustre la réaction qui se produit entre le LFP et le pEDOT.

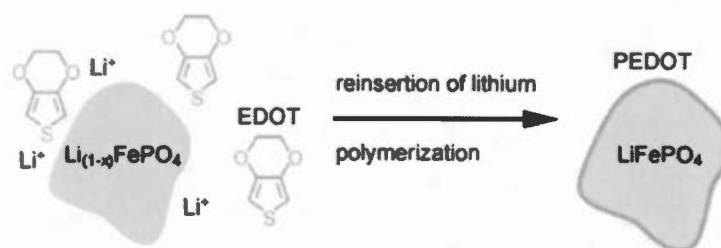


Figure 0.12 : Polymérisation du pEDOT autour des nanoparticules de LFP(D.Lepage, 2011)

Dans le cas du pEDOT, ce dernier remplacera le revêtement de carbone et grâce à sa capacité de bien s'empiler, il ne sera pas nécessaire d'ajouter du carbone supplémentaire lors de la conception de l'électrode composite. Avec ce nouveau revêtement, la puissance spécifique pourra être étudiée pour ce composé.

0.11 Densité d'état du LiFePO_4 et bande interdite

Pour la figure 0.13, les trois phases possibles pour le LiFePO_4 sont illustrées par les densités d'état.

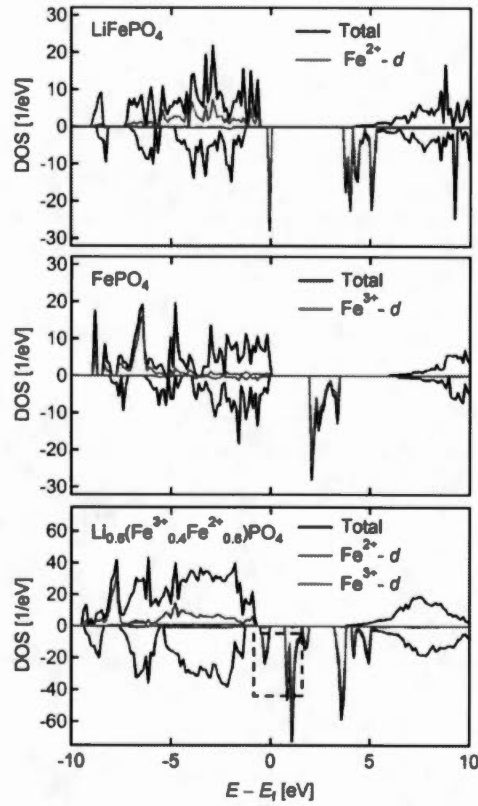


Figure 0.13 : Densité d'états pour le LiFePO_4 , le FePO_4 et la solution solide (S. Furutsuki, 2012)

Dans la figure 0.13, il est possible d'observer l'ensemble des éléments qui contribuent à former la bande de conduction ainsi que la bande de valence. En effet, il y a un écart considérable entre le LiFePO_4 et le FePO_4 . Cet écart est dû à la configuration des électrons dans l'orbitale d. Effectivement, pour le $\text{LFP}(\text{t}_{2g}^4 \text{e}_g^2)$, il y aura un

électron avec un spin négatif qui produira un effet de répulsion sur les autres électrons. Pour le $\text{FP}(\text{t}_{2g}^3 \text{e}_g^2)$, tous les spins seront dans le même sens et aucun électron aura un effet répulsion. En prenant l'axe des abscisses négatif comme la bande de valence, le LFP aura une bande interdite moins grande que celle du FP en soustrayant l'énergie du niveau de Fermi. Dans la littérature, la bande interdite du LFP est de 0,2eV et pour le FP, la bande interdite atteint 0,5eV (F.Zhou, 2004 ; S.Furutsuki, 2012) Pour la solution solide du LFP, il y a une combinaison des deux phases qui diminue la bande interdite. Cette combinaison peut être vu comme un effet dopant à l'intérieure de la maille de LFP.

Pour un solide semi-conducteur, il y aura un écart entre les deux bandes qui influencera directement la conductivité électronique du matériau. Cet effet dopant produit un changement du niveau de Fermi qui influence directement la conductivité électronique. En effet, d'après la distribution de Fermi-Dirac, la conductivité suit la loi suivante :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2kT} \quad \text{Équation 0.4}$$

où σ et σ_0 sont la conductivité électronique finale et initiale, E_g est l'énergie de la bande interdite, k est la constante de Boltzmann et T est la température. (D.Shriver, 1999) Il y aura donc une distribution des électrons différents due au changement du niveau de Fermi pour la solution solide qui augmentera la conductivité électronique.

0.12 Puissance spécifique

Dans les exemples de matériaux qui vont être étudiés dans ce mémoire, les matériaux $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{PO}_4$ et $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ne fournissent pas de l'énergie rapidement.(G.Kobayashi, 2009 ; X.Zhang, 2014a) Plus la vitesse de cyclage est grande, moins l'énergie qui est retirée de la batterie est importante. Précédemment, il a été question du fonctionnement de la batterie. Lors du début de la cyclisation, le courant imposé est relatif à la vitesse désirée. Pour trouver cette vitesse, il faut utiliser la capacité théorique donnée par l'équation 0.2. Il faut donc multiplier par la masse et diviser par la vitesse à laquelle la batterie doit se décharger. Par exemple, si la batterie doit se décharger en dix heures, il faut diviser la capacité par dix.

Par contre, la résistance du transfert de charge et de la solution augmenteront lorsque le courant appliqué augmente d'après la loi d'Ohm. Également, la composition de l'électrode composite influencera la performance de la batterie pour la diffusion du transport du lithium.(R.Cornut, 2012) L'exemple suivant montre deux électrodes à différentes vitesses de cyclage.

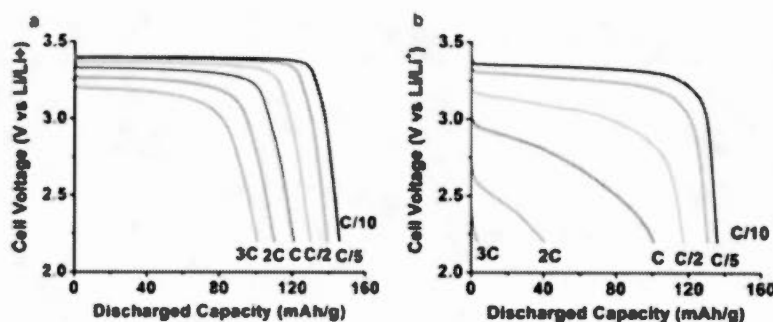


Figure 0.14 : Courbe de décharge expérimentale du LFP pour a; une électrode bien dispersée et b; une électrode pauvrement dispersée(R.Cornut, 2012)

Pour la figure 0.14, les performances sont évidemment bien supérieures pour l'électrode bien dispersée, i.e. l'électrode composite permet d'obtenir une bonne diffusion du lithium. La composition de l'électrode composite influence directement des paramètres comme la conductivité ionique et électronique ainsi que la porosité de l'électrode. L'origine de cette chute de performance peut être due à l'accumulation des ions lithium à l'intérieur du matériau actif. La performance dépend également de la porosité ainsi de l'épaisseur de l'électrode composite.(R.Cornut, 2015)

0.13 Objectifs

L'objectif de ce mémoire consiste à étudier la conductivité électronique des matériaux actifs pour les batteries lithium-ion. Pour se faire, ce paramètre sera utilisé afin de suivre de façon *in situ* la délithiation des matériaux actifs. Par la suite, la conductivité électronique sera considérée pour augmenter les performances d'une électrode composite.

En premier lieu, le mécanisme du LFP sera étudié à partir d'une technique de perturbation micro-ondes qui mesurera la conductivité électronique *in situ*. (M.Eichelbaum, 2012) Le mécanisme du LFP a souvent été étudié avec des techniques de caractérisation qui se focalisent sur la structure du matériau, par diffraction des rayons X, ou sur l'énergie des électrons, par spectroscopie de photoélectrons-X. (P.Harks, 2015) Avec la technique de mesure de la conductivité *in situ* par perturbation micro-ondes, tous les éléments du matériau sont analysés lors de la prise des données. L'étude du mécanisme se fera en étudiant la délithiation du LFP à partir d'une réaction gaz solide. Cette réaction a pour avantage de maintenir un potentiel fixe qui assure une homogénéité de la délithiation. Les deux mécanismes étudiés seront le mécanisme par séparation de phases et par solution solide. Pour arriver à étudier ces deux mécanismes, il faudra former un échantillon avec une séparation de charge ainsi qu'un échantillon en phase solution solide. Par la suite, il faudra également évaluer la réaction en condition d'oxydation dynamique.

À partir des résultats obtenus avec le LFP, la technique pourra être utilisée pour évaluer les mécanismes dans des matériaux actifs comme le $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{PO}_4$ ou le $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Le $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ sera le deuxième point d'intérêt pour ce mémoire. Cependant, la réaction gaz solide n'est pas validée comme elle l'a été pour le LiFePO_4 . (C.Kuss, 2013) Il faudra donc confirmer en caractérisant la réaction gaz solide pour le $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ de façon *ex situ*.

Le dernier point pour ce mémoire portera sur la conception d'électrode composite avec un polymère conducteur, pEDOT. Avec ce polymère conducteur, il y aura un plus grand pourcentage de matériau actif lors de conception de l'électrode composite mais également, la conductivité électronique sera étudiée afin d'augmenter la puissance spécifique de la batterie.

CHAPITRE I

TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION

1.1 Émission atomique

L'émission atomique repose sur l'absorption et l'émission d'énergie d'un ion. Une solution est nébulisée à l'intérieur d'une flamme. À partir de la chaleur de la flamme, l'électron montera d'énergie de l'état fondamental à l'état excité. Lorsque l'ion arrivera à une température plus basse, l'électron revient à l'état fondamental et il y aura émission d'un photon. (D.Skoog, 1996) La figure 1.2 illustre le principe de la spectroscopie d'émission atomique.

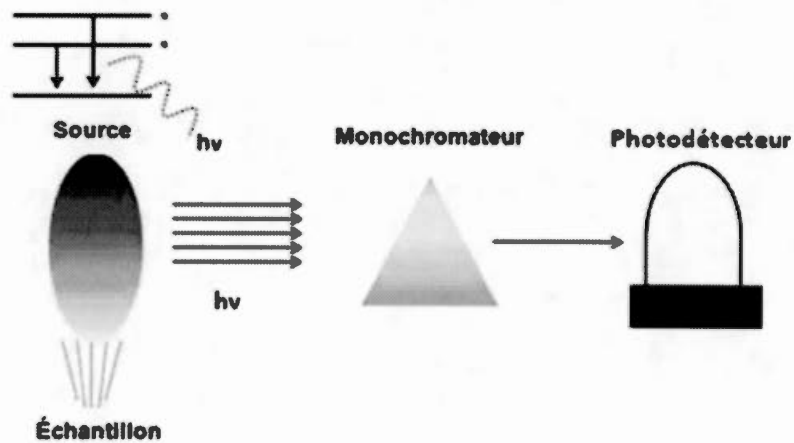


Figure 2.1 : Schéma de la spectroscopie d'émission atomique

Dans chacun des chapitres de résultats, cette technique est utilisée pour quantifier le pourcentage de lithium après les réactions chimiques effectuées. Pour se faire, il faut

effectuer une digestion acide qui ionisera le matériau dans l'acide nitrique. Ensuite, la solution de digestion est diluée d'après la masse totale digérée. Cette dilution est faite pour avoir une solution dont la quantité de lithium concorde dans la courbe d'étalonnage. Le monochromateur filtre les longueurs d'onde pour analyser uniquement la longueur d'onde à 670,8 nm qui correspond à la longueur d'onde du lithium. Enfin, la quantité de lithium est trouvée par rapport à la masse du matériau pesé.

1.2 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est basée sur la décomposition oxydative à haute température des éléments organiques. En somme, quatre éléments de base pour des molécules organiques sont généralement analysés, soit le carbone, l'hydrogène, le soufre et l'azote. Il y aura donc une oxydation de ces éléments qui deviendront des gaz, i.e. CO_2 , H_2O , SO_3 et NO_2 . Par la suite, ces gaz pourront être séparés et quantifiés par d'autres instruments comme la colonne chromatographique. C'est une technique de caractérisation surtout utilisée pour analyser des molécules.(D.Skoog, 1996) Pour les éléments inorganiques, l'analyse élémentaire confirmera la présence ainsi que la quantité de carbone autour des nanoparticules de LFP.

1.3 Spectroscopie infrarouge

Pour cette caractérisation, l'énergie vibrationnelle est mesurée afin d'analyser les liaisons covalentes. Plus spécifiquement, la spectroscopie infrarouge se sépare en trois catégories de la région infrarouge du spectre électromagnétique. L'infrarouge éloignée qui englobe les vibrations réticulaires comprenant les énergies entre 10 et 200cm^{-1} . L'infrarouge moyen comprend les vibrations moléculaires entre les fréquences de 200 à 4000cm^{-1} . La dernière région de 4000 à 10000cm^{-1} appartient au proche infrarouge qui est reliée aux vibrations harmoniques.(D.Pavia, 2009) Pour ce mémoire, les liaisons étudiées sont dans le domaine de l'infrarouge moyen. Ces

liaisons lient le phosphore à l'oxygène ou des liaisons carbone sulfure pour le pEDOT. Il y aurait également les liaisons métal oxygène qui appartiennent au proche infrarouge mais ce sont des liaisons moins énergétiques. Par exemple, la liaison phosphore oxygène est une liaison covalente tandis que la liaison fer oxygène est une liaison de coordination.(D.Shriver, 1999) Cette force de liaison ainsi que les masses atomiques influenceront directement l'énergie de vibration d'après la loi de Hooke.(D.Pavia, 2009)

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K(M_1+M_2)}{M_1M_2}} \quad \text{Équation 1.1}$$

Dans cette équation, ν_m est la fréquence naturelle du mécanisme d'oscillation, K représente la constante de force, M_1 et M_2 sont les masses des atomes 1 et 2.

Comme il en a été question plus tôt, l'infrarouge mesure l'énergie de vibrationnelle d'une liaison covalente. Il y a donc deux types de vibration, soit l'élongation et la déformation. La figure 1.2 illustre les deux modes de vibration.



Figure 1.2 : Modes de vibrations en infrarouge(D.Pavia, 2009)

L'une des liaisons analysées est entre le phosphore et l'oxygène puisque la prise de données se fait dans le domaine de l'infrarouge moyen. Il y a deux possibilités qui apparaissent sur le spectrogramme. L'élongation qui peut être soit symétrique ou asymétrique. Pour la déformation, il y a quatre modes de vibration, soit le

cisaillement, la bascule, l'agitation et la torsion.(D.Pavia, 2009) Pour mesurer ces vibrations, il a fallu utiliser un spectromètre à transformée de Fourier. L'appareillage est montré à la figure 1.3.

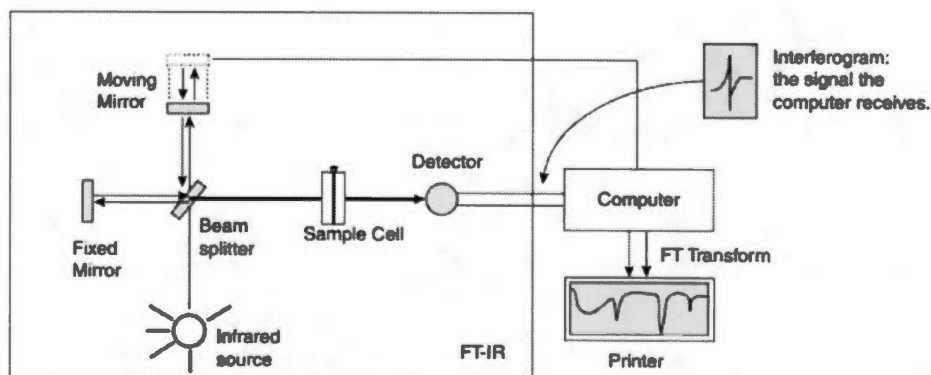


Figure 1.3 : Montage du spectromètre à transformée de Fourier(D.Pavia, 2009)

Pour un spectromètre à transformée de Fourier, toutes les longueurs d'ondes à analyser vont être envoyées vers l'échantillon. Le détecteur recevra le signal du faisceau ayant passé à travers l'échantillon sous forme d'interférogramme. Par la suite, il y aura une transformée de Fourier qui donnera le spectre infrarouge. À chaque fois que la source envoie une impulsion, cela représentera un scan.

Le cas de la figure 1.3 représente un type d'analyse possible à effectuer avec cette spectroscopie. L'appareillage utilisé durant ce mémoire est un spectromètre à transformée de Fourier avec la réflexion totale atténuée. La figure 1.4 est la représentation de l'appareil utilisé.

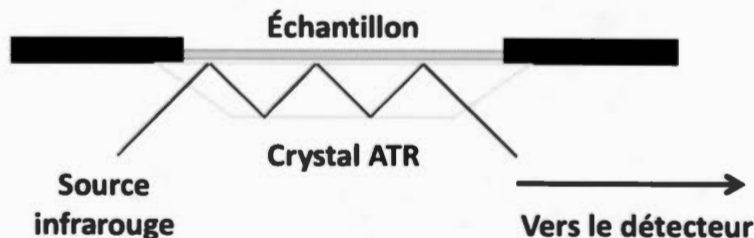


Figure 1.4 : Spectromètre infrarouge à réflexion totale atténuée

Pour cet appareil, un faisceau passe à travers un cristal. Celui-ci réfléchit à l'intérieure du cristal lorsqu'il arrive à l'interface entre le cristal et l'échantillon. Une partie du faisceau atteint l'échantillon par une onde évanescente qui pénètre à l'intérieur de l'échantillon pour environ 1 à 2 μm . À la fin du cristal, le faisceau atteint le détecteur pour donner l'interférogramme. L'avantage de cet appareil est qu'il n'y a pas de préparation et les spectres sont obtenus rapidement.

1.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est couramment utilisée dans l'étude des solides cristallins. Cet appareil utilise une source de rayons X desquels ils sont des ondes électromagnétiques avec une longueur d'ondes entre 0,01nm et 10nm. Ces rayons X diffractent sur le matériau analysé d'après l'organisation atomique. Dépendamment de la cohérence entre la source des rayons X et le matériau analysé, les rayons X donneront les différents plans de réflexions du matériau.

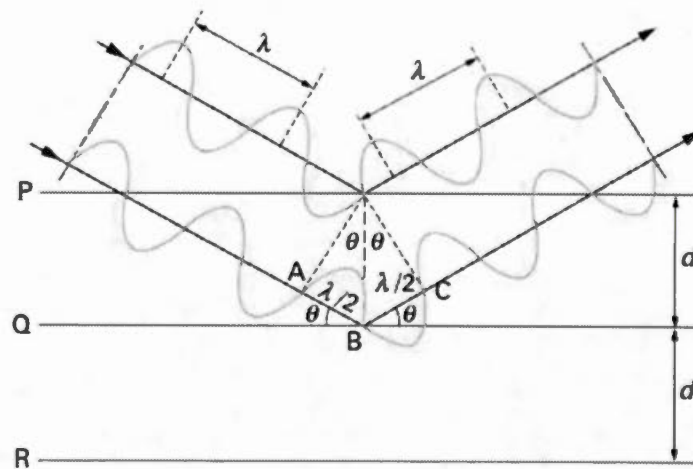


Figure 1.5 : Diffraction des rayons X (N.Broll, 1996)

La figure 1.5 montre un exemple de diffraction des rayons X. La diffraction dans un crystal est régie par les conditions de Laue. Avec ces conditions, les différents paramètres de la diffraction des rayons X sont donnés par la loi de Bragg qui dépendent de l'angle de réflexion (θ), de la distance interréticulaire (d) ainsi que de la longueur d'onde du rayonnement (λ) et de l'ordre de diffraction (n). (N.Broll, 1996)

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Équation 1.2}$$

Pour l'équation 1.2, l'angle de réflexion ainsi que la distance interréticulaire dépendront du solide analysé tandis que la longueur d'onde utilisée dépend de la source de rayonnement. Dans le cas de ce mémoire, il s'agit d'une source de cuivre mais d'autres éléments (Mo, Cr, Co, Fe, Ag, W) sont utilisés pour différentes expériences. Par exemple, le cobalt remplacerait une source de cuivre pour des échantillons qui émettent un rayonnement fluorescent. Pour donner le rayonnement X, l'élément utilisé est fixé à un tube à anode. Il faut faire passer un courant dans ce tube pour atteindre des raies caractéristiques à K_α ou K_β . (N.Broll, 1996)

Pour les paramètres de l'angle de réflexion et la distance interréticulaire, ils donneront de l'information sur la maille du solide. Les différents angles de réflexion dépendront de la taille de la maille ainsi que de la distribution des éléments à l'intérieure de celle-ci. Ces distributions sont organisées en quatorze réseaux de Bravais (figure 1.6).

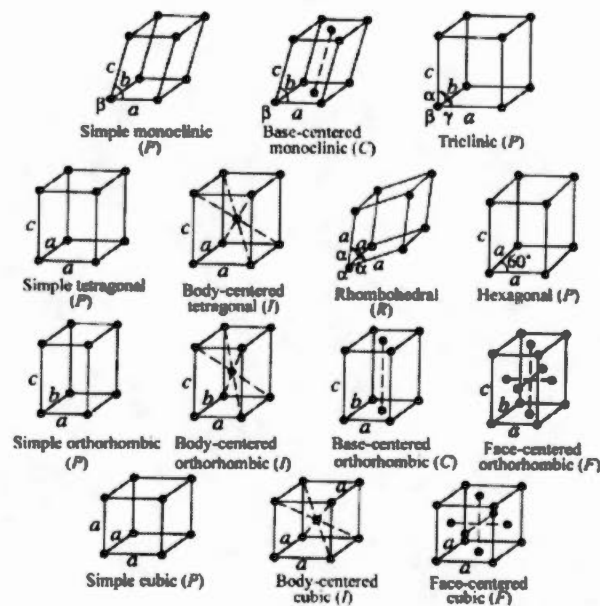


Figure 1.6 : Réseaux de Bravais(Y. Waseda, 2011)

La diffraction des rayons X varient selon l'organisation des atomes qui sont orientés dans un réseau. Les rayons X sont reflétés selon des plans qui sont caractérisés par leurs indices de Miller (hkl). Pour définir les indices de Miller, les axes a, b et c représenteront la maille élémentaire. Pour ce qui est du plan de réflexion, les axes sont inversement proportionnels aux paramètres de l'indice de Miller, $1/h$, $1/k$ et $1/l$. Pour un indice nul, il n'y aura pas de déplacement sur cet axe.(J.J.Weimer, 2012 ; Y.Waseda, 2011) La figure 1.7 illustre différents plans de symétrie d'après les indices de Miller.

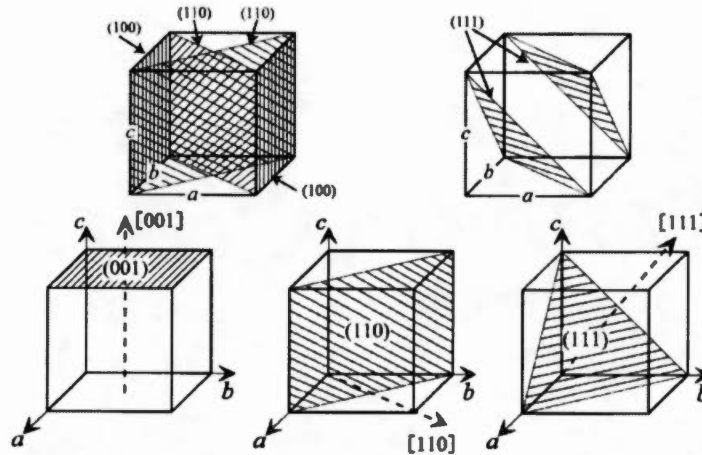


Figure 1.7 : Exemple d'indices de Miller(Y.Waseda, 2011)

À partir des indices de Miller, les diffractogrammes pourront être comparés à la littérature pour analyser la structure des matériaux actifs.

1.5 Microscope électronique à transmission(MET)

Cette technique de caractérisation permet de focaliser un faisceau d'électron sur un échantillon et d'en retirer l'ombre de celui-ci. La technologie derrière cette caractérisation avec les électrons a été développée à cause de la limitation de la longueur d'onde de la lumière. Il faut donc spécifier qu'avec des électrons, la longueur d'onde est plus petite et il est donc possible d'avoir des images de l'ordre du nanomètre.(Y.Leng, 2008) La figure 1.8 montre le principe du microscope électronique à transmission.

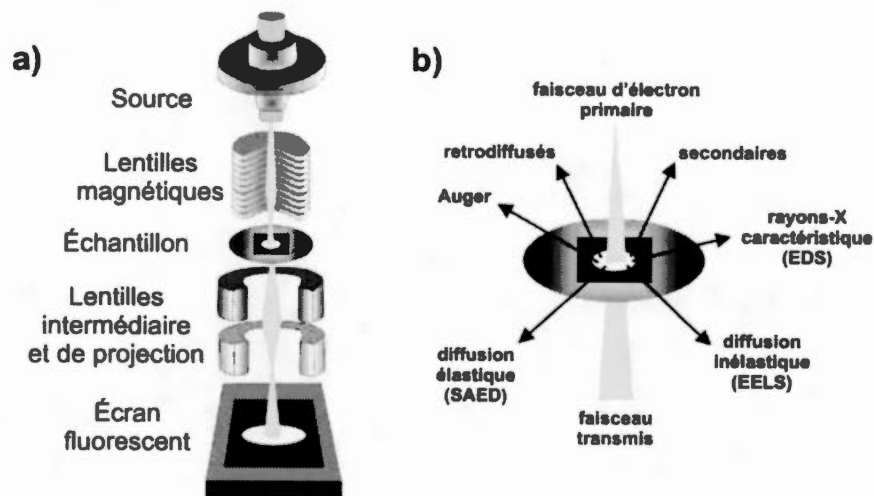


Figure 1.8 : Fonctionnement du microscope électronique à transmission(N.D.Trinh, 2015)

Comme l'illustre la figure 1.8, plusieurs techniques sont associées au microscope électronique. En plus d'obtenir des images, la technique permet de caractériser l'échantillon avec des méthodes comme l'EDS ("Energy Dispersive X-ray Spectroscopy"), l'EELS ("Electron Energy Loss Spectroscopy") et le SAED ("Selected Area Electron Diffraction").

Pour ce mémoire, uniquement le faisceau transmis sera primé pour obtenir des informations sur la cristallinité du LFP ainsi qu'étudier la surface du matériau. Également, il est possible de constater l'épaisseur de la couche de pEDOT polymérisée après la réaction.

1.6 Spectroscopie UV-visible

L'UV-visible est une technique spectroscopique qui se situe dans le domaine de l'ultraviolet et du visible dans le spectre électromagnétique. Selon les lampes qui seront utilisées, les domaines d'analyse peuvent être dans le visible (400nm à 800nm), le proche-UV (200nm à 400nm) et l'UV-lointain (10nm à 200nm). En somme, la spectroscopie UV-visible peut identifier une substance, déterminer la concentration d'une espèce ainsi que la cinétique d'une réaction.(D.Skoog, 1996) Pour ce projet, la cinétique de délithiation du LFP sera évaluée à partir de l'UV-visible en réflectance.

Pour l'UV-visible, la mesure d'énergie est effectuée généralement entre le niveau HOMO et LUMO. Cependant, ce mémoire consiste à étudier des matériaux. Alors, la mesure qui prise donne la bande interdite puisqu'il y a une combinaison des niveaux orbitales comme l'illustre la figure 1.8. Le signal mesuré est donc relatif à la transmittance.(D.Skoog, 1996)

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Équation 1.3}$$

Où I_0 est l'intensité du blanc et I est l'intensité du signal avec l'échantillon. Cette transmittance est directement relié à la réflectance qui est un pourcentage. À partir de la réflectance, l'UV-visible donnera une approximation de l'énergie de la bande interdite pour les matériaux étudiés.

1.7 Plasmon et mesure de conductivité électronique

Les plasmons sont des oscillations des électrons de valence d'un solide métallique à l'intérieur de la structure cristalline.(C.Kittel, 1996) La figure 1.9 montre une schématisation de l'effet plasmonique dans un champ électrique.

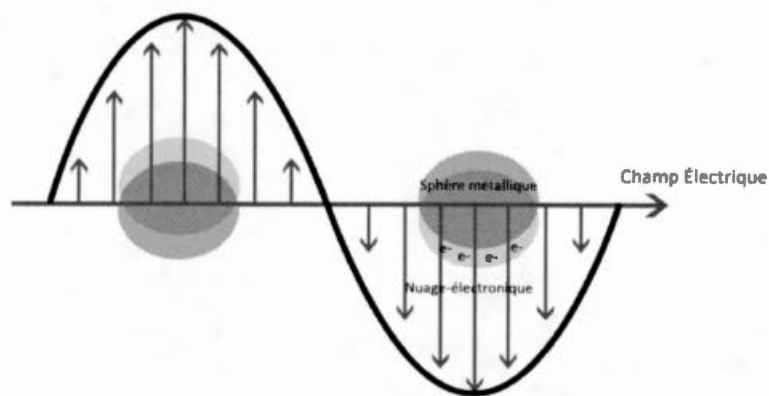


Figure 1.9 : Effet plasmonique dans un champ électrique

Pour un semi-conducteur, l'excitation plasmonique varie selon le niveau électronique entre la bande de valence et la bande de conduction, c.à.d. le niveau de Fermi. Il faut également noter que la fréquence de résonance change avec la forme et la grosseur de la nanoparticule.(M.Aachermann, 2010)

Pour le projet de mesure de la conductivité électronique par la perturbation micro-ondes d'une cavité, il y a un champ électromagnétique imposé à l'intérieure de la cavité. Ce champ électromagnétique dépend de la cavité utilisé et il peut varier dépendamment de l'utilisation. En introduisant l'échantillon dans la cavité, un changement du champ électromagnétique survient à cause de l'effet plasmonique dû à l'échantillon, c.à.d. LiFePO_4 . Par la suite, les ondes micro-ondes détecteront le changement du champ électromagnétique.

Il faut désormais transformer le changement du champ électromagnétique en conductivité électronique. L'un des paramètres utilisé est le facteur de qualité qui dépend de la fréquence ainsi que de la largeur à la mi-hauteur à la résonnance d'absorption. Par contre, les valeurs recueillies devaient être soumis à un ajustement ("fit") afin d'ajuster selon la fréquence utilisée. En effet, les valeurs recueillies dépendent de la fréquence et de la largeur à la mi-hauteur des pics d'absorption. L'ajustement sert alors à ajuster les valeurs brutes d'après ces deux facteurs. Par exemple, pour ce mémoire, l'intervalle de fréquence utilisé pour le LiFePO_4 variait de 1,385 et 1,395GHz. La correction se faisait donc entre ces deux valeurs.

L'équation 1.4 représente la relation entre le facteur de qualité et la permittivité de l'échantillon (ϵ) qui servira à calculer la conductivité.

$$\epsilon_2 = 0,269 \frac{V_c}{V_s} \left(\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} \right) \quad \text{Équation 1.4 (M.Eichelbaum, 2012)}$$

Où, V_c , V_s , Q_1 , Q_0 et ϵ_2 représentent respectivement le volume de la cavité, le volume de l'échantillon, le facteur de qualité de l'échantillon, le facteur de qualité du blanc et la permittivité de l'échantillon.

Le volume de la cavité représente l'intérieur de la cavité dans laquelle le champ électromagnétique sera imposé. Pour le volume de l'échantillon, il s'agit du volume occupé par l'échantillon dans le tube. Le facteur de qualité Q_1 représente les résultats obtenus après l'ajustement ("fit") des données de la cavité avec l'échantillon LiFePO_4 . Pour la valeur de Q_0 , il s'agit de la prise de données lorsque seul le gaz passe à travers le système. Tous ces facteurs serviront à calculer la permittivité de l'échantillon (ϵ_2) qui mènera à la valeur de conductivité électronique d'après l'équation 1.5.

$$\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon_2 \quad \text{Équation 1.5 (M.Eichelbaum, 2012)}$$

Où σ , ω et ϵ_0 représentent respectivement la conductivité électronique, la fréquence émise par l'échantillon et la permittivité du vide ($8,85 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$).

1.8 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer la masse perdue ou gagnée d'un échantillon par rapport à la température. Avec un gradient de température constant et généralement sous milieu oxydant, l'échantillon subira une perte de masse liée à des produits volatiles ou un gain de masse à cause de la réaction avec le gaz utilisé. Ce gain de masse peut être dû à l'oxydation de l'échantillon de carbone restant sur l'échantillon. L'appareil utilisé est relié à un spectromètre de masse afin d'identifier la molécule causant la perte de masse. (P.Gabbott, 2008) Pour le LFP, il n'y aura pas de perte de masse en-dessous de 1000°C, sauf si le matériau s'oxyde. Pour le pEDOT, une perte de masse permettra d'approximer la quantité de pEDOT synthétisée autour des nanoparticules.

1.9 Spectroscopie de photoélectrons-X

La spectroscopie de photoélectrons-X est une technique qui caractérise la surface d'un échantillon à une épaisseur inférieure à 2nm. Le principe du XPS consiste à envoyer un flux de photons X et d'après l'élément et la liaison de l'échantillon, il renvoie un photoélectron au détecteur. L'équation 1.6 montre la relation de base de la conservation de l'énergie dans l'effet photoélectrique exprimée par la relation d'Einstein. (J.J.Weimer, 2012)

$$h\nu = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{liaison}} \quad \text{Équation 1.6}$$

Dans l'équation 1.6, $h\nu$ est l'énergie initiale de la source des rayons X, $E_{\text{cinétique}}$ est l'énergie finale détectée et E_{liaison} est l'énergie de la liaison étudiée. Puisque le photoélectron peut interagir avec les atomes au-dessus dans la structure, il n'est pas possible d'analyser plus loin que 2nm dans l'échantillon. Pour le cas de l'analyse effectuée, il s'agissait d'étudier la possibilité d'une impureté à la surface de la nanoparticule de LFP.

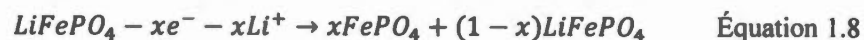
1.10 Technique électrochimique

1.10.1. Cyclage galvanostatique d'une batterie

Pour tester les matériaux actifs, la technique la plus répandue est le cyclage galvanostatique. Pour se faire, la batterie est testée avec une cathode du matériau étudié et une anode de lithium comme spécifié dans la section expérimentale 2.5. La batterie sera soumise à un courant prédéterminé et il y aura donc une réaction d'oxydo-réduction pour les deux électrodes.(A.J.Bard, 2001)



Pour le cas du LFP, il y aura un plateau qui se forme à cause de la délithiation qui survient par séparation de phases, le potentiel observé reste constant. L'équation 1.8 illustre la réaction de charge du $LiFePO_4$.(A.K.Pahdi, 1997)



À la fin de la délithiation ou de la réinsertion du lithium, le potentiel de la batterie changera. En effet, dès que le matériau atteint soit son état d'oxydation Fe^{3+} ou Fe^{2+} , il y aura une variation du potentiel. La batterie ne sera donc plus à l'équilibre.

Avec ce potentiel électrochimique, il est possible de déterminer si la réaction est spontanée. Effectivement, à l'équilibre, c.à.d. aucun déplacement du courant, le potentiel est constant et l'énergie de la réaction est donnée par l'équation 1.9 :

$$\Delta G = -nFE \quad \text{Équation 1.9}$$

Où G est l'énergie libre de Gibbs de la réaction.

Pour le cyclage galvanostatique, la détermination du courant à imposer s'effectue en calculant à une certaine vitesse de cyclage par rapport à la capacité théorique spécifique, $mAhg^{-1}$. La vitesse de cyclage est expliquée dans la section 0.12. Par

après, un potentiel limite est imposé pour la charge, 4,2V et pour la décharge, 2,2V. Pour ces potentiels, c'est un exemple d'après le matériau actif LiFePO_4 . Le graphique qui ressort pour une charge et décharge donne le potentiel en fonction du temps. Par la suite, le temps peut être transformé en capacité spécifique comme illustré dans la figure 1.10.

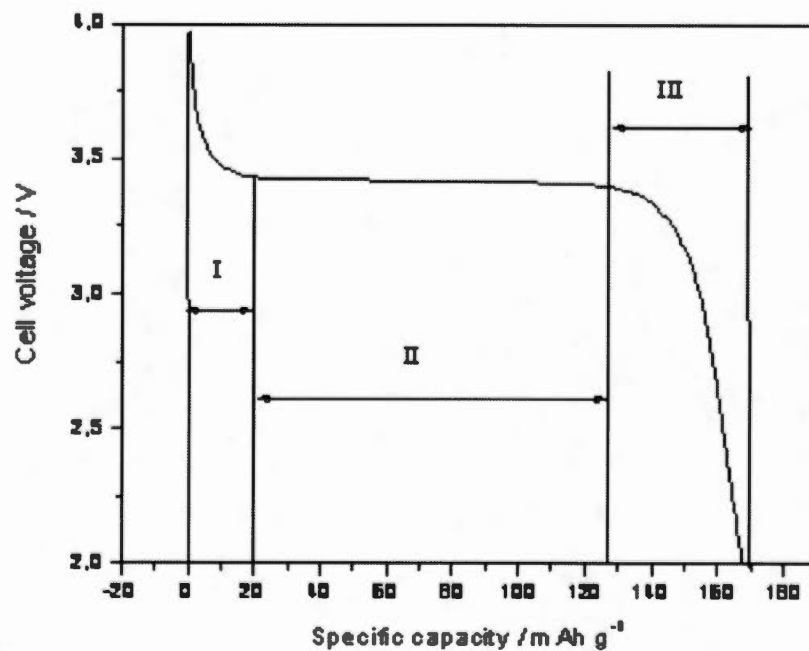


Figure 1.10 : Courbe de décharge d'une batterie de LiFePO_4 (P.Prosini, 2005)

Pour la figure 1.10, une courbe de décharge se sépare en trois parties, soit la chute ohmique pour la partie I, la polarisation ohmique pour la partie II et la déplétion pour la partie III.

La partie I comprend deux phénomènes, soit la résistance de la solution ainsi que la résistance du transfert de charge. La résistance de la batterie sera plus élevée si le courant imposé est augmenté selon à la loi d'Ohm. (A.J.Bard, 2001)

$$E = RI \quad \text{Équation 1.10}$$

Chaque réaction doit surmonter une énergie d'activation pour entamer le processus chimique, c.à.d. le transfert d'électron. Dans le cas d'une batterie, le courant obtenu par le transfert d'électron est donné par la loi de Butler-Volmer:(A.J.Bard, 2001)

$$I = I_o \left(\exp \left[\frac{\alpha \eta F}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{(1-\alpha) \eta F}{RT} \right] \right) \quad \text{Équation 1.11}$$

où I et I_o sont la densité de courant et la densité de courant d'échange, α représente le coefficient de transfert et η est le surpotentiel. Il faut donc spécifier que cette chute ohmique sera influencée par la résistance électrochimique et ionique de l'électrode composite, de la température et du courant imposé à la batterie.

Pour la deuxième partie de la figure 1.10, il s'agit de la polarisation ohmique qui implique le transport d'ions qui donnerait lieu à une différence de concentrations entre les deux électrodes. (P.Prosini, 2005)

La troisième partie est la période de déplétion de la batterie. Un changement du potentiel surviendra lorsque le lithium sera complètement inséré ou désinséré de l'électrode. Il y a également une limitation par rapport au transport de masse des ions lithium dans le matériau actif.(P.Prosini, 2005)

1.10.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette spectroscopie permet d'effectuer des mesures électrochimiques qui donnent de l'information sur la résistance, la capacitance et sur des caractéristiques cinétiques d'un système de stockage électrochimique. Pour se faire, il faut appliquer un faible courant sinusoïdal superposé à la tension nominale. L'analyse de la réponse du signal se fait sur l'amplitude ainsi que sur le déphasage du courant. La figure 1.11 montre un exemple de réponse électrique reçue lors de l'analyse par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

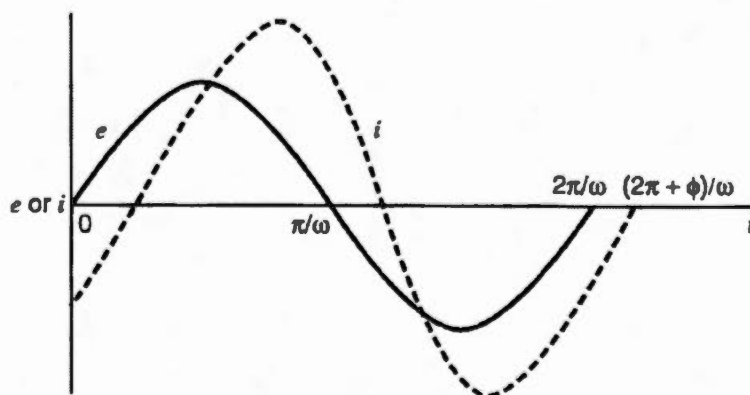


Figure 1.11 : Représentation graphique de la relation entre le courant et le potentiel pour la spectroscopie d'impédance électrochimique(A.J.Bard, 2001)

Sur la figure 1.11, il y a un déphasage du courant par rapport au potentiel et l'amplitude change due à la résistance. Pour exprimer ces deux relations, l'impédance complexe doit être utilisée. L'équation 1.12 donne la relation qui englobe deux impédances :

$$z = z_{re} + iz_{tm} \quad \text{Équation 1.12}$$

où z_{re} est l'impédance réelle, i est le nombre imaginaire ($\sqrt{-1}$) et z_{im} est l'impédance imaginaire.

En combinant les deux impédances, le graphique qui ressortira à différentes fréquences sera le diagramme de Nyquist. (C.G.Zoski, 2007) D'après l'angle de déphasage ainsi que la fréquence analysée, l'impédance totale donnera différents points sur le diagramme. La figure 1.12 montre les différents paramètres qui peuvent être analysés avec l'impédance dans le cas le plus simple.

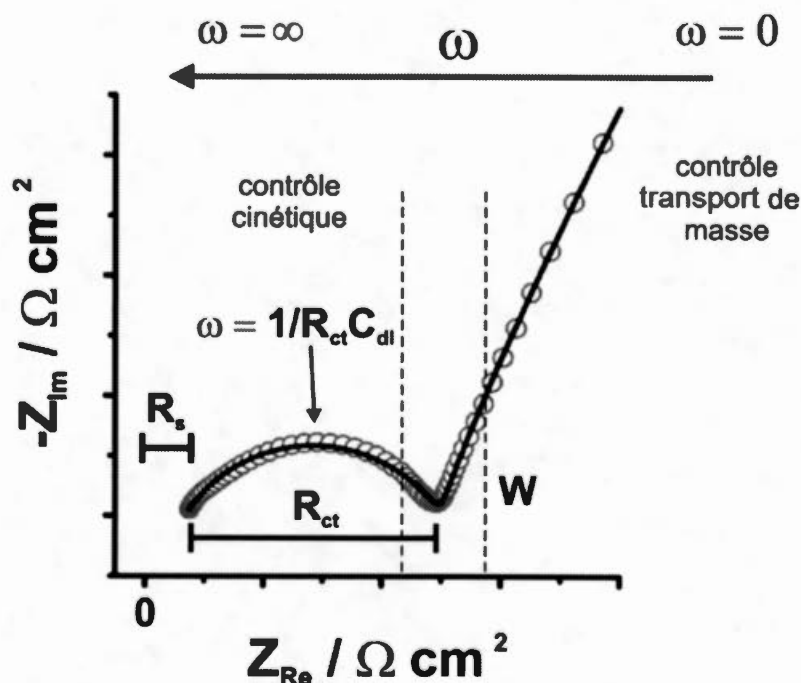


Figure 1.12 : Diagramme de Nyquist (N.D. Trinh, 2015)

Dans la figure 1.12, il s'agit d'analyser l'impédance imaginaire en fonction de l'impédance réelle. Pour mieux comprendre les différentes sections de ce graphique, il faut effectuer une modélisation du système. La figure 1.13 montre une représentation du circuit équivalent.

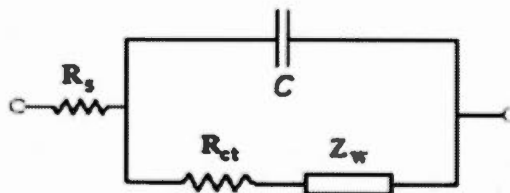


Figure 1.13: Circuit équivalent de Randles(A.J.Bard, 2001)

Il faut noter d'emblée que la première résistance qui ressort est celle de la solution, c.à.d. l'électrolyte puisque l'angle de déphasage est nul. Par la suite, pour la première partie du graphique, il s'agit du contrôle cinétique. En utilisant des fréquences plus énergétiques, il aura surtout l'implication de la capacitance. Ce paramètre implique l'impédance imaginaire qui est reliée surtout au transfert de charge. Par la suite, à des fréquences plus élevées, l'implication capacitive sera moins grande et il y aura plutôt un contrôle de transport de masse. En effet, cette deuxième partie du graphique analyse la diffusion du lithium à l'intérieure de la batterie. Il y aura donc une résistance de Warburg qui se rajoute pour l'implication de la diffusion puisqu'à cette valeur, l'angle de déphasage est nul.

Avec un logiciel de traitement de données, il sera possible de faire ressortir chacun de ces paramètres. Dans le cas des batteries de LFP recouvert de PEDOT, les différentes informations permettront de stipuler lorsque le polymère reste dopé grâce à la résistance de transfert de charge.

CHAPITRE II

SECTION EXPÉRIMENTALE

2.1 Préparation de la solution solide

Le C-LiFePO₄ a été fourni par la compagnie Johnson Matthey Ltd, Matériaux pour batteries(Candiac, Canada). La délithiation est effectuée dans un erlenmeyer d'un litre sur 10g de C-LFP dans 600mL d'eau avec de l'acide acétique glacial(50mL, Alfa Aesar) et du peroxyde d'hydrogène(50mL, grade ACS, 29,0-32,0%, EMD). La suspension est agitée pendant une heure et est ensuite centrifugée dans des tubes de 50mL pour l'isolement et le lavage du matériau avec trois fois 10mL d'eau nanopure.

La décarbonisation du C-FePO₄ de couleur noir est accomplie sous une atmosphère d'air comprimée (Praxair) dans un four tubulaire HT (GSL-1300-40X). La réaction dure six heures à 550°C et le matériau revient progressivement à la température pièce avec une couleur beige (FePO₄).

La réinsertion du lithium est réalisée avec du LiI anhydre 98% (Strem Chemicals). La réaction est équilibrée de façon stœchiométrique pour atteindre environ Li_{0,6}FePO₄. Premièrement, 4g de LiI anhydre est dissout dans 300mL d'acétonitrile (Grade HPLC, Caledon), le tout s'effectuait dans un erlenmeyer de 500mL, puis 3g de FePO₄ est rajouté en agitant durant une heure et trente minutes. Ensuite, la suspension est filtrée sous vide avec des papiers filtres d'environ 5µm (Fisherbrand) puis nettoyée avec de l'acétonitrile. Ceci permet d'obtenir le matériau avec la séparation de phase.

Pour former la solution solide, le matériau est à nouveau chauffé dans le four tubulaire. L'azote (Praxair) sert d'atmosphère inerte pour éviter la formation d'oxyde

de fer. Le matériau est chauffé à 360°C pendant six heures, puis est immédiatement retiré du four pour produire un "quenching" à température pièce.(S.Furutsuki, 2012) Toutes les étapes sont expliquées plus en détails dans la section 3.1.

2.2 Partie cinétique

2.2.1 Perturbation micro-ondes de la conductivité électronique *in situ*

L'appareillage de perturbation de la cavité micro-ondes ainsi que les programmes ont été développés par le laboratoire de recherche du Pr. Maik Eichelbaum de l'institut Fritz-Haber. (M.Eichelbaum, 2012) Les fréquences utilisées sont de 1,385 à 1,395GHz. La cavité où le champ électrique se produit a un volume total de 422,5cm³. Le porte échantillon a un diamètre de 30 cm et la hauteur de l'échantillon varie entre 0,8 et 1,1cm. Le débit de gaz est régulé avec une pompe à seringue New Era model Ne-1000 à 20ml min⁻¹. En premier lieu, le porte échantillon est entré dans la cavité de sorte que l'échantillon soit au milieu de celle-ci. Le montage est complété avec les prises Swagelok pour obtenir un système fermé. L'acquisition des données est démarrée puis le débit de gaz est enclenché pour lancer la réaction. Le NO₂ réagit avec le LFP et est éliminé par dissolution dans une solution aqueuse de 0,1M de NaHCO₃ après la réaction. La figure 2.1 montre une schématisation pour l'expérience de conductivité.

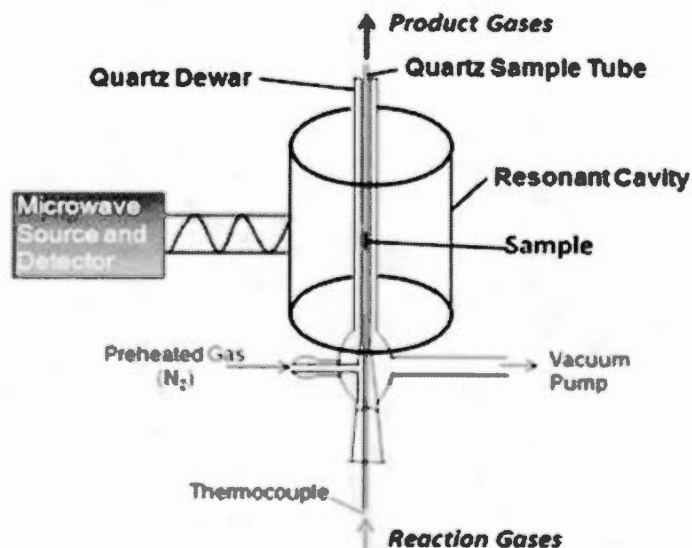


Figure 2.1 : Montage pour la conductivité *in situ* (M.Eichelbaum, 2012)

2.2.2 Spectroscopie UV-visible en réflectance

Le montage de la spectroscopie UV-visible en réflectance a été fabriqué sur mesure pour reproduire les conditions de la mesure de la conductivité électronique en Allemagne. Le porte échantillon était un tube RMN dont les deux extrémités ont été ouvertes pour faire passer le gaz NO₂ (Air Liquide). L'appareil d'acquisition (Ocean Optics) était un spectromètre S2000. Un premier spectre du LFP est pris par l'appareil. Ce spectre est relatif à la prise de donnée sans réaction. Par la suite, seule la longueur d'onde 750nm est mesurée puisqu'elle représente le transfert de charge intervalence entre Fe²⁺ à Fe³⁺. La prise de données est ensuite lancée et la pompe à seringue est déclenchée pour faire passer le gaz et démarrer la réaction. La figure 2.2 illustre le montage pour effectuer la cinétique.

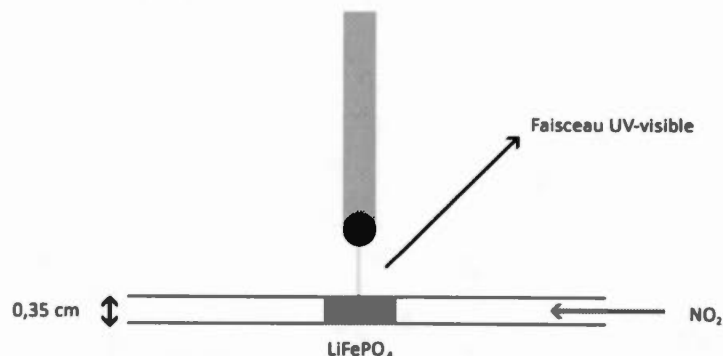


Figure 2.2 : Montage des mesures cinétiques UV-visible en réflectance

2.3 Préparation de la délithiation de l'échantillon de $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

Le $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ a été fourni par le laboratoire du Dr. Andrea Balducci. Le produit synthétisé est combiné avec le liquide ionique ($\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$) durant la synthèse. (X. Zhang, 2014b) La délithiation s'effectue dans un ballon Schlenk de 200mL avec 300mg du matériau de départ. Le NO_2 (Air Liquide) est transféré dans le ballon jusqu'à saturation de l'atmosphère. Par la suite, la poudre est agitée pendant 24h à température de la pièce. Le nettoyage s'effectue avec de l'acétonitrile (Aldrich, grade HPLC) avec une filtration sous vide.

2.4 Polymérisation du pEDOT

Le matériau LiFePO_4 utilisé était le même que celui utilisé dans le chapitre 2.1 de l'étude d'une solution solide de LiFePO_4 . La délithiation et la décarbonisation étaient les mêmes procédés. Quant à la relithiation, il s'agissait du même procédé mais au lieu d'obtenir un matériau de LFP réinséré à 60% de lithium, celui-ci réagissait avec plus de LiI anhydre, soit 4,3g de LiI pour 3g de FePO_4 , pour obtenir un pourcentage de 70% de lithium.

La formation du pEDOT-LiFePO₄ se faisait en mélangeant tous les produits de la synthèse et qui sont ensuite chauffés. La première étape consistait à mélanger dans un bécher de 50mL 4g de lithium bis(trifluorométhane)sulfonimide(LiTFSI, 3MTM Fluorad) et 1g de LFP partiellement lithié(Li_{0.7}FePO₄) avec 25 ml de méthanol(ACS, Anachemia). Le tout est placé dans un bain à ultrasons(Branson 1510) pendant 30 minutes. Après la sonification, 0,17g d'EDOT(AK Scientific 99%) est rajouté et la solution est transférée dans un vase de pétri. Cette solution est chauffée à 70°C pendant une heure et trente minutes. Les particules devenaient d'une couleur bleu-vert après le chauffage. Ces particules sont nettoyées avec du méthanol et de l'acétonitrile en effectuant une filtration sous vide avec un papier filtre d'environ 5µm (Fisherbrand).

2.5 Caractérisation des matériaux

Les caractérisations MET et DRX ont été effectuées au CM² à l'école Polytechnique de Montréal. La diffraction des rayons X a été réalisée sur un diffractomètre Philips X'Pert Pro avec une source de CuK_α ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$). Le voltage est de 50kV avec un courant de 40mA. L'acquisition des données est réalisée entre $2\theta = 15^\circ$ à 60° avec des pas de $0,020^\circ$.

Pour la microscopie électronique à transmission, l'appareil était le Jeol JEM-2100F avec un canon à effet de champ fonctionnant à une tension d'accélération de 200kV.

L'analyse élémentaire a été réalisée à l'Université de Montréal avec un appareil EA 1108, CHNS : Fisons.

Les spectres XPS ont été acquis sur un spectrophotomètre XPS PHI 5600-ci à l'Université Laval. Le logiciel utilisé est le CasaXPS afin de faire la correction de "Work fonction".

La spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée (ATR-FTIR) a été exécutée avec un Thermo Scientific Nicolet 6700 couplé avec l'accessoire d'échantillonnage Smart iTR. Pour chaque spectre, un total de 32 scans ont été enregistrés entre les longueurs d'onde 4500 cm^{-1} et 550 cm^{-1} .

La quantité de lithium par gramme de matériau actif a été mesurée en dissociant la structure avec une digestion acide, suivi d'une spectrométrie d'émission atomique. La digestion est effectuée dans un bécher de 20mL en plaçant environ 10mg de produit dans 20mL d'acide nitrique(Caledon) à ébullition pendant 45 minutes. Cette solution est ensuite diluée 10 fois dans un ballon de 100mL et le lithium est quantifié avec une courbe de calibration entre 0,1 ppm et 0,6 ppm de lithium (Solution standard Alfa Aesar). L'instrument utilisé est le Varian SpectrAA 220 FS à une longueur d'onde de 670,8nm.

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée avec un appareil TA Instruments TGA(Q500). Le profil de température était de $30\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ à une vitesse de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ et la courbe de refroidissement était de $1000\text{-}300^{\circ}\text{C}$ à une vitesse de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Le gaz utilisé était l'air.

Pour la construction des batteries, le model de batterie bouton CR2032 est utilisée avec du lithium métallique comme anode(Alfa Aesar 99,9%). La cathode fut composée du pEDOT-LiFePO₄ et de PVDF(Kynar KF Polymer W#1100) dans une solution de N-méthylpyrrolidone(Alfa Aesar 99,5%). Après agitation durant la nuit de cette solution, elle est répandue sur de l'aluminium revêtu de carbone(MTI). Les proportions du mélange pEDOT/LiFePO₄/PVDF étaient de 12:84:4 en pourcentage de masse. L'épaisseur des électrodes variaient entre 20µm et 40µm. Dans les batteries, l'électrolyte consiste à du 1M LiPF₆ dans une solution 1:1 d'éthylène carbonate(EC) et de diméthylcarbonate(DMC)(Novalyte Technologies) et le séparateur provient de Celgard(model 2500). L'assemblage des batteries s'effectuait dans une boîte à gants avec l'argon comme atmosphère($\text{H}_2\text{O} < 0,54\text{ppm}$, $\text{O}_2 < 1\text{ppm}$).

Les tests électrochimiques sont faits par cyclage galvanostatique entre les potentiels de 2,2V à 4,2V vs Li/Li^+ . Cette expérience était à température pièce en utilisant un analyseur de batteries BST8-MA 8. Avant chaque décharge ou charge, une pause d'une heure était imposée.

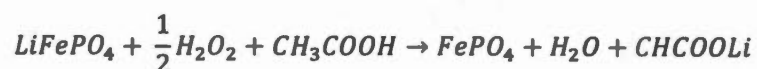
La spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE) s'effectuait sur les piles boutons confectionnées pour le cyclage. L'appareillage consistait en un potentiostat Bio-Logic VMP3. La batterie a été préalablement chargée jusqu'à 4,2V vs Li/Li^+ à une vitesse de C/10. Quand ce voltage est atteint, celui-ci est imposé pendant quatre heures. Pour l'impédance, un courant alternatif de 5 et 10mV était appliqué entre les fréquences 100KHz et 0,01Hz.

CHAPITRE III

ÉTUDE D'UNE SOLUTION SOLIDE DE LiFePO_4

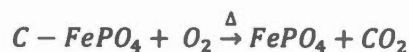
3.1 Caractérisation de la solution solide

En premier lieu, il a fallu produire la solution solide de LiFePO_4 . Le matériau obtenu à chaque étape est caractérisé par une technique afin de confirmer l'avancement de la réaction. La première réaction consiste à effectuer une délithiation complète du LFP afin d'obtenir uniquement du fer dans son état d'oxydation +3. Cette étape est essentielle puisque si le fer restait à son état d'oxydation +2 lors de la prochaine étape, il formera de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) qui détruira la structure olivine du LFP. La réaction globale de la délithiation est donnée par la formule 3.1. (D.Lepage, 2014)



Formule 3.1

L'émission atomique montre un pourcentage inférieur à 1% de lithium pour le produit final. Il est ainsi possible d'affirmer que la réaction est complète. Par la suite, il s'agit d'effectuer une décarbonisation du FP qui est initialement entouré d'une couche de carbone. Après le chauffage, l'analyse élémentaire fut effectuée afin de connaître le pourcentage de carbone restant sur les nanoparticules. Les résultats donnent un pourcentage de $0,00\% \pm 0,30\%$ pour la formule 3.2.



Formule 3.2

En regardant le diagramme de phase du LFP(S.Furutsuki, 2012), celui-ci a un point eutectique à $\text{Li}_{0,6}\text{FePO}_4$. Pour obtenir une solution solide uniforme, il faut donc réinsérer soixante pourcent de lithium. Pour se faire, le LiI anhydre est utilisé selon la formule 3.3.(S.Furutsuki, 2012)



Formule 3.3(S.Furutsuki, 2012)

Il faut souligner que la réaction se fait de façon stœchiométrique mais le LiI peut réagir avec l'eau de l'atmosphère ambiante pour devenir d'une couleur jaunâtre. Cette réaction secondaire fait en sorte qu'il faut rajouter une quantité supplémentaire de LiI. La progression totale de la réaction est à nouveau validée par émission atomique. Les résultats montrent que le matériau atteint le pourcentage de lithium souhaité avec 64%, soit $\text{Li}_{0,64}\text{FePO}_4$.

À cette étape, le matériau est en deux phases séparées, soit la phase riche en lithium ainsi que la phase pauvre en lithium. Pour produire la solution solide, il faut mélanger les deux phases et figer la structure ("quenching") à température pièce afin d'immobiliser les atomes. La formule 4.4 illustre la réorganisation qui survient lors du chauffage suivi du quenching.



Formule 3.4

Trois caractérisations seront effectuées afin de confirmer la présence de la solution solide. Premièrement, la spectroscopie infrarouge servira à analyser l'énergie des liaisons phosphate oxygène. Ensuite, la diffraction des rayons X confirmera la structure olivine du LFP et finalement, la spectroscopie UV-visible en réflectance donnera un aperçu de la transition de transfert de charge d'intervallence du $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

La figure 3.1 montre le spectre infrarouge de chacune des étapes qui ont permis d'aboutir à la solution solide.

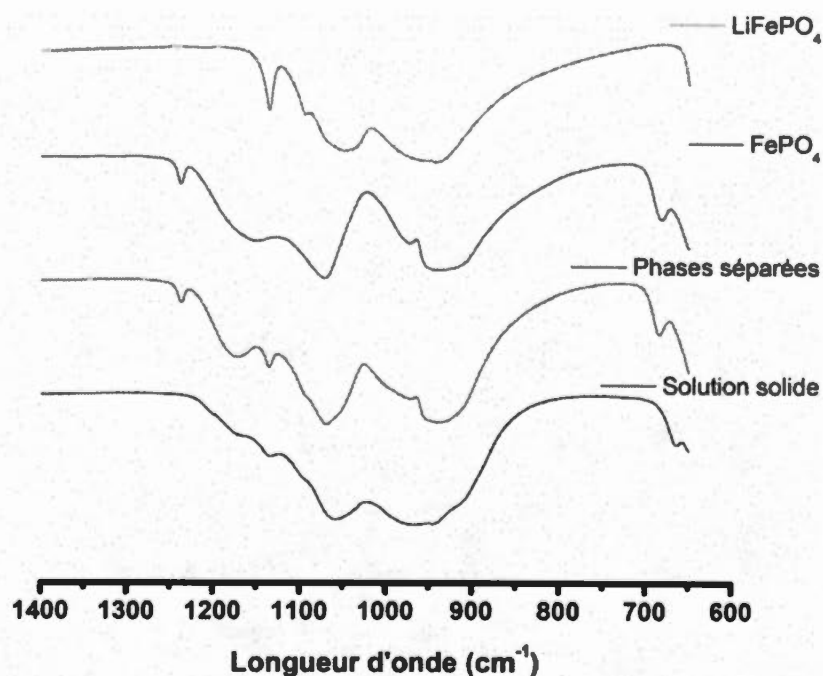


Figure 3.1 : Spectre ATR-FTIR de la réflectance en fonction de la longueur d'onde entre 1400cm^{-1} et 650cm^{-1} de l'évolution du matériau pour arriver à la formation de la solution solide

Pour le spectre du LiFePO_4 , les bandes à 961 , 1065 et 1144 cm^{-1} illustrent l'élongation du tétraèdre $(\text{PO}_4)^{3-}$. Comparativement au LFP, le FP possède deux autres bandes à 1237 cm^{-1} et 693 cm^{-1} montrant respectivement l'élongation et la flexion de la liaison phosphate oxygène.(D.Lepage, 2011) Pour le spectre de la phase séparée, tous les pics du LFP et FP apparaissent et l'intensité dépendra de la proportion de lithium inséré, soit $0,64$ de lithium pour ce graphique. Par la suite, la solution solide montre des intensités aux bandes indiquées précédemment mais elles apparaissent

uniquement sous la forme d'une bosse aux pics reliant soit à la forme FP ou LFP. Effectivement, puisque la solution solide est un mélange des deux phases, l'infrarouge ne montre pas une phase précise reliée au FP ou au LFP.

La prochaine caractérisation, la diffraction des rayons X, qui illustre la structure du LFP, est présentée dans la figure 3.2.

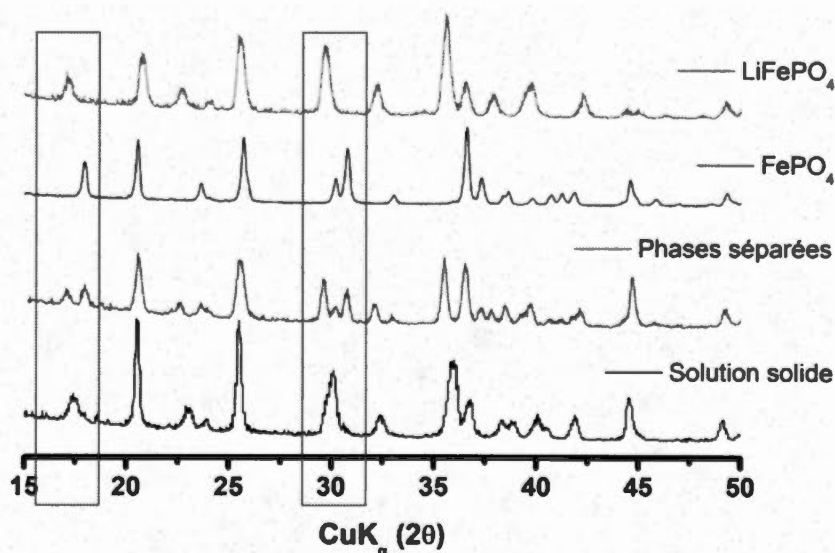


Figure 3.2 : Diffractogrammes de l'évolution du matériau pour arriver à la formation de la solution solide entre 15° et 50°

Dans la figure 3.2, entre le LFP et le FP, il y a un décalage dû à la présence du lithium. Effectivement, le volume de la maille varie dépendamment de la présence de lithium. Les pics qui prouvent la présence de la phase *olivine* (LFP) et de la phase *hétérosite* (FP) sont ceux à 17,00° et 17,90°. (C.M.Julien, 2012) Pour les phases séparées, les formes LFP et FP coexistent dans l'échantillon puisqu'il y a, par exemple, coexistence d'un pic du LFP et d'un pic du FP à 17,00° et 17,90°. En revanche, la solution solide possède uniquement un pic à 17,40° qui est à une position moyenne comparativement

aux pics propres à chaque phase. Dans ce second cas, il n'y a plus de séparation de phase et le diffractogramme indique un mélange entre la phase riche en lithium et la phase pauvre en lithium. D'autres plans prouvent également la formation d'une solution solide, par exemple celui à 30° qui illustre les indices de Miller (211) et (201). (C.M.Julien, 2012) Le diffractogramme montre ainsi que la procédure a permis d'obtenir une solution solide. Il faut désormais vérifier si le traitement thermique affecte le réseau cristallin du matériau. Pour analyser cette donnée, la microscopie électronique à transmission permettra d'observer la cristallinité du matériau.

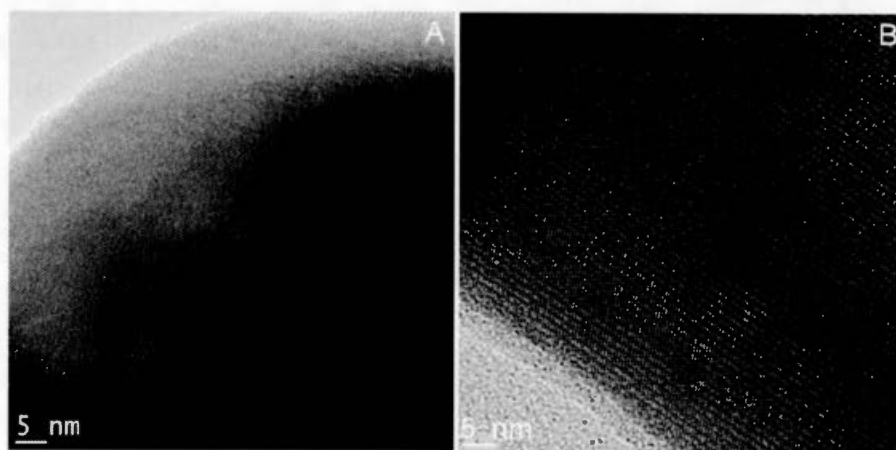


Figure 3.3 : Image TEM de la phase séparée (A) ainsi que la solution solide (B)

La figure 3.3 montre la cristallinité des matériaux avant et après le chauffage pour la phase séparée et la solution solide. Il apparaît en premier lieu que le réseau cristallin est resté intact malgré le choc thermique puisqu'il est possible de constater l'uniformité des réseaux cristallins. De plus, puisqu'il s'agit d'un matériau sans couche de carbone, il faut observer les réseaux s'étendre jusqu'à la limite de la nanoparticule comme c'est le cas sur les deux images de la figure 3.3. Si les particules possédaient une couche de carbone à leur surface, une couche amorphe serait présente, ce qui n'est pas le cas.

Pour la quatrième caractérisation, la spectroscopie UV-visible en réflectance sera utilisée pour confirmer la formation de la solution solide.

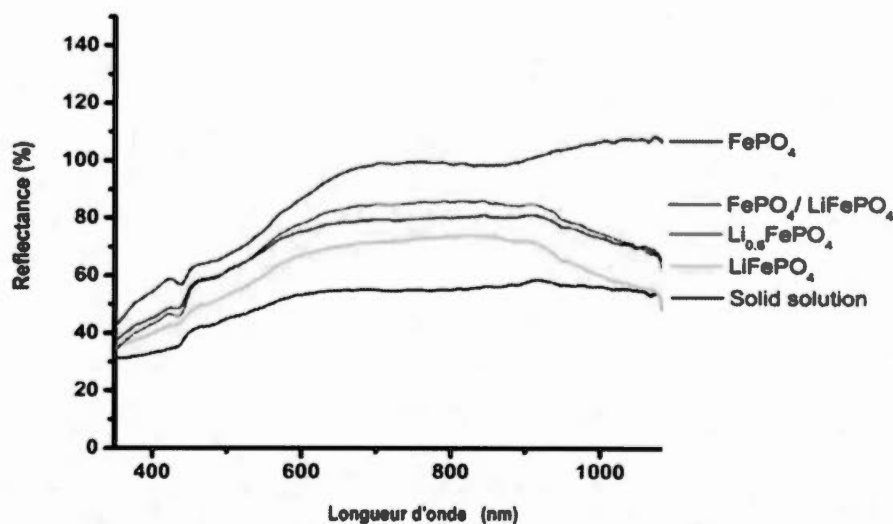


Figure 3.4 : UV-visible en réflectance de l'évolution du LFP vers la solution solide

Pour la spectroscopie UV-visible en réflectance (figure 3.4), la différence entre la bande de conduction et la bande de valence est analysée pour le fer dans les échantillons de LiFePO_4 . En regardant la densité d'état électronique, (S. Furutsuki, 2012) il apparaît que la solution solide agit comme si elle était le LiFePO_4 dopée lorsqu'il y a combinaison entre la phase FP et LFP. Ce dopage conduira alors le matériau à avoir une bande interdite moins large.

Le FP possède le plus haut pourcentage de réflexion avec 100% tandis que le LFP aura un pourcentage de réflexion de 60% entre 600nm et 800nm. Également, pour le FP, une réflectance au-dessus de 100% survient à partir de 900nm. Ce pourcentage peut être dû à la correction de la ligne de base pour le FP. Pour l'échantillon avec les phases séparées ($\text{Li}_{0.64}\text{FePO}_4$), la réflexion atteint environ 75%. Pour avoir une autre

donnée pour un échantillon avec des phases séparées, un mélange équivalent a été préparée entre le FP et le LFP ($\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$). Les résultats de ce mélange donnent 80% de réflexion, ce qui représente le milieu entre le LFP et le FP. Finalement, pour la solution solide, comme expliqué plus tôt, ce dernier reflète moins. En conclusion, l'UV-visible en réflectance confirme l'obtention de la solution solide.

3.2 Étude dynamique de la solution solide

Les caractérisations ont montré qu'il y a formation d'un échantillon de solution solide ainsi qu'un avec les phases séparées. Pour la prochaine étape, il faut effectuer une réaction *in situ* avec le gaz NO_2 afin de comparer le mécanisme de désinsertion du lithium vis à vis de la conductivité entre l'échantillon avec la séparation de phase et l'échantillon avec la solution solide. Cette réaction se déroule comme la formule 0.3 illustrée dans l'introduction. Avant d'utiliser la conductivité électronique, l'expérience a été effectuée en utilisant la spectroscopie UV-visible en réflectance. Pour évaluer la progression de la délithiation, une seule longueur d'onde a été sélectionnée. En s'appuyant sur la figure 3.4, le choix s'est porté sur 750nm.

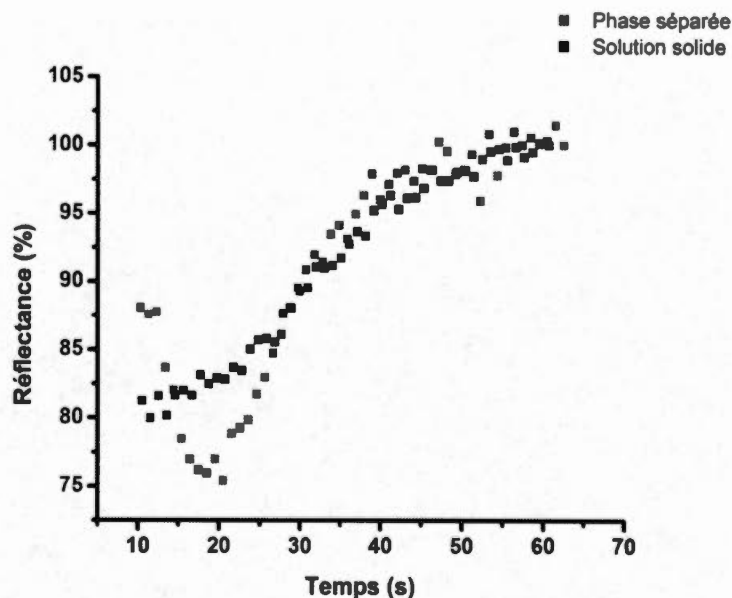


Figure 3.5 : Réaction *in situ* avec le NO_2 pour la spectroscopie UV-visible en réflectance pour la séparation de phases et la solution solide (λ : 750nm)

La figure 3.5 montre que les deux échantillons réagissent de façon différente. Pour les deux échantillons, le montage a été construit d'après la figure 2.2 de la section expérimentale. En insérant l'aiguille pour l'entrée du gaz, le montage bougeait légèrement. Donc, les premières secondes de l'expérience n'ont pas été considérées. En outre, avec l'introduction de la seringue dans le tube RMN, le blanc n'était pas précis. Ce qui fait en sorte que les pourcentages de réflectance changeaient également comparativement à la figure 3.4.

Dans le cas de l'échantillon avec les phases séparées, il est possible d'observer une baisse initiale de la réflectance lors des premières secondes de la délithiation. Cette baisse est due à l'apparition de la solution solide comme interface, suivie d'une remontée de la valeur lorsque la solution solide continue à être délithiée, aboutissant à FePO_4 . Comme il a été spécifié précédemment, quel que soit le mécanisme, le LFP

forme une solution solide à l'interface entre les phases FP et LFP. Lors de la délithiation avec le NO_2 , il y a toujours les deux phases, riche et pauvre en lithium, qui sont présentes mais la solution solide se forme entre les deux phases. Ce qui fait en sorte que le pourcentage de réflectance diminue. Par contre, il n'y aura pas une diminution aussi importante que la figure 3.4 puisque l'échantillon n'est pas formé uniquement de la solution solide.

Pour la délithiation avec la solution solide, il n'y a pas de diminution de la réflectance. En effet, la solution solide passera uniquement à un matériau pauvre en lithium lors de la délithiation, ce qui fera en sorte d'augmenter la réflectance. Ainsi, cette étude cinétique a montré que l'échantillon en solution solide a le comportement attendu d'un matériau compatible avec le mécanisme de délithiation aléatoire sans la formation de la séparation de phases.

3.3 Conductivité électronique de la solution solide

Avant d'étudier la cinétique avec la conductivité électronique, les échantillons ont été analysés individuellement par perturbation de la cavité afin de vérifier si la solution solide possède une conductivité plus haute que la phase séparée. Les données suivantes illustrent les résultats de la conductivité ainsi que le paramètre ε_2 qui sert au calcul de ce dernier et qui est donc analysé durant la cinétique.

Tableau 3.1 : Conductivités électroniques expérimentale de la phase séparée et de la solution solide

	ε_2	$\sigma \text{ (Scm}^{-1}\text{)}$
Phases séparées	$2,97 \times 10^{-07}$	$5,39 \times 10^{-08}$
Solution solide	$5,96 \times 10^{-07}$	$1,08 \times 10^{-07}$

Les valeurs de conductivité électronique (σ) du tableau 3.1 montrent que la solution solide est environ deux fois plus conductrice que l'échantillon avec les phases séparées. Pour certifier les valeurs obtenues, il faut comparer avec la littérature qui utilise d'autres techniques pour mesurer la conductivité électronique. Dans un premier

cas, une mesure à quatre pointes a été utilisée pour atteindre une valeur de 10^{-09}Scm^{-1} . (S.Chung, 2002) D'après un autre article, le LFP donne une conductivité électronique de 10^{-09}Scm^{-1} (J.Molanda, 2013) en mesurant par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Par contre, la valeur de conductivité électronique de la phase séparée comporte les valeurs du FePO_4 et LiFePO_4 . Donc, la conductivité électronique est différente de la valeur littéraire du LFP. Par contre, les essais avec la technique de perturbation de la cavité donnent des valeurs réalistes de la conductivité électronique d'après la littérature.

Avec ces valeurs expérimentales de la conductivité électronique, il est donc possible de prédire le comportement de la conductivité lors de la réaction entre le LFP et le NO_2 . En se fiant à la figure 3.5, l'échantillon de la phase séparée passe par la formation de la solution solide avant d'être complètement délithié. Puisque la solution solide possède une valeur de conductivité électronique plus élevée, la réaction devra avoir une hausse de la conductivité électronique au commencement suivi d'une baisse. Pour l'échantillon de la solution solide, la valeur de la conductivité électronique devrait être optimale. D'après les résultats obtenus précédemment, il y aura donc uniquement une baisse de la conductivité pour ce second échantillon.

3.4 Prise de données à vide avec l'appareil de conductivité *in situ*

L'appareil utilisé est unique au groupe de Maik Eichelbaum. Bien que la technique elle-même ne soit pas nouvelle, cet appareil a la particularité de pouvoir effectuer des mesures pendant la réaction. Un intervalle de fréquence est sélectionné d'après la cavité utilisée dont les mesures vont être prises. Celui utilisé est défini entre 1,385 et 1,395GHz. Durant le séjour en Allemagne, de nombreux essais ont été effectués afin d'obtenir une méthodologie avec des données reproductibles pour la technique. La figure 3.6 donne les données du facteur de qualité lorsque le gaz passe à travers le système sans l'échantillon.

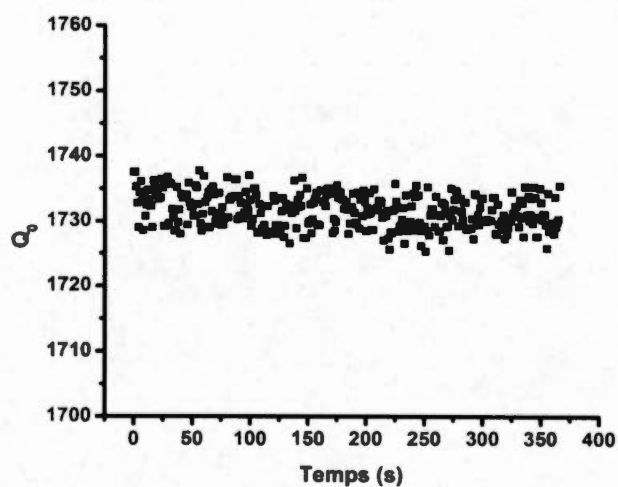


Figure 3.6 : Exemple de données obtenues par la technique de mesure de la conductivité avec la perturbation de la cavité

Pour un temps donné, il y a une valeur du facteur de qualité qui dépend de la fréquence du champ électromagnétique appliqué. Par contre, le montage qui a été préparé pour l'échantillon présentait des problèmes de stabilité qui vont être discutés dans la prochaine section. En effet, une réaction entre le NO_2 et le LFP dure uniquement une vingtaine de secondes. Il fallait donc retirer le porte-échantillon entre chaque essai. La figure 3.7 montre les prises de données de différents blancs.

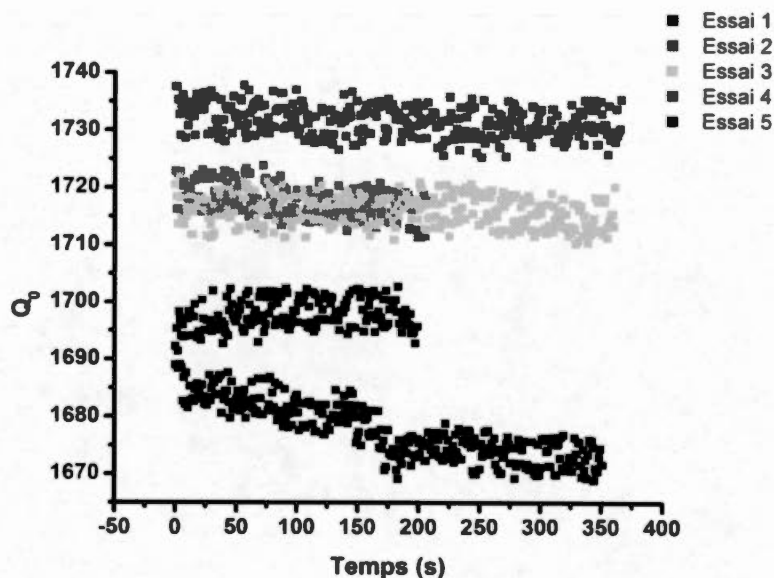


Figure 3.7 : Réaction *in situ* avec le NO_2 sans échantillon pour la technique de la perturbation de la cavité

Puisque la prise de données s'effectue sans échantillon, il n'est pas supposé y avoir une variation du facteur de qualité. Toutefois, pour l'essai 5, on observe une pente descendante. Plusieurs problèmes sont en fait survenus lors de la prise de données. En particulier, lorsque le porte échantillon était dans la cavité et que le montage était assemblé afin de faire parvenir le gaz, le porte échantillon bougeait légèrement. Cette cause d'erreur a fait en sorte que les valeurs du blanc n'étaient pas toujours stables dans le temps. Pour assurer la validité des calculs, une moyenne du Q_0 est calculée à partir de ces résultats.

3.5 Prise de données du FePO_4

La figure 3.8 illustre la réaction entre le FePO_4 et le NO_2 . Les prochains graphiques pour la technique de perturbation présentent le facteur de qualité, Q_1 en fonction du temps ainsi que les données calculées pour la conductivité électronique

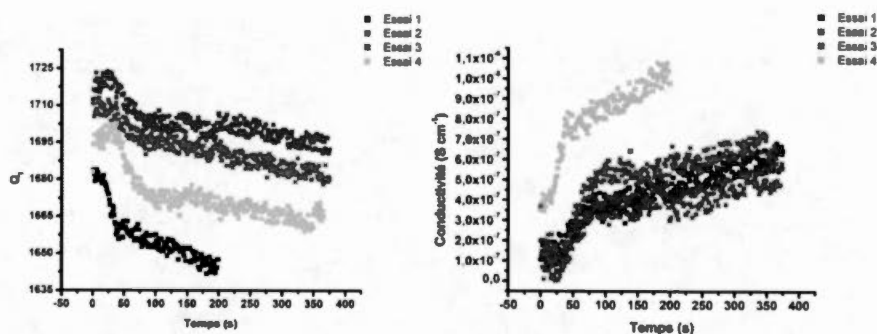


Figure 3.8 : Réaction *in situ* du FePO_4 avec le NO_2 : facteur de qualité et conductivité électronique en fonction du temps

Il apparaît d'emblée que le FePO_4 présente des résultats anormaux. Effectivement, l'échantillon qui est complètement délithié ne devrait pas montrer une hausse de la conductivité puisqu'il n'y a aucune réaction qui survient avec le NO_2 . Plusieurs phénomènes peuvent faire en sorte que la conductivité électronique varie pour cet échantillon. Celui-ci a dû être manipulé à plusieurs reprises pour obtenir le FePO_4 décarbonisé. Notamment, il y a eu une délithiation dans une solution aqueuse avec du peroxyde d'hydrogène et une décarbonisation à haute température. Il se peut donc que la surface ait des impuretés qui réagissent avec le gaz. Des caractérisations TGA et XPS ont été effectuées afin de vérifier la surface de l'échantillon.

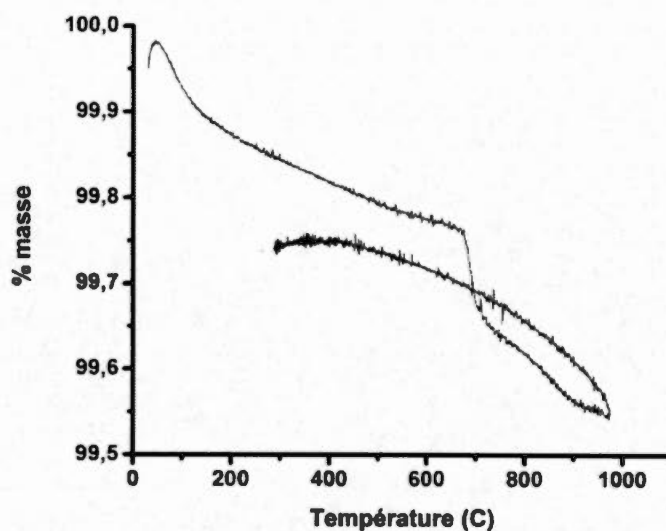


Figure 3.9 : Analyse thermogravimétrique de l'échantillon FePO_4 sous milieu oxydatif

La figure 3.9 illustre l'analyse du FePO_4 par thermogravimétrie afin de vérifier s'il reste du carbone sur l'échantillon. Au début de l'analyse, il a une pente plus accentuée qui est relié à la présence d'eau adsorbée à la surface de l'échantillon. Par la suite, la pente entre 200°C et 600°C ainsi que la courbe de refroidissement sont similaires. L'augmentation de la courbe de refroidissement est due à la vitesse de balayage trop élevée.

Avec une pente plus élevé vers 700°C, ceci indique qu'il y a eu une perte de masse uniquement à cette température qui doit être le carbone restant sur les particules. Ce pourcentage de masse perdue représente environ 0,1% de perte de masse. Lors de l'analyse élémentaire, l'échantillon ne présentait aucun pourcentage de carbone mais 0,1% est en-dessous de la limite de détection de 0,3%. Cependant, cette quantité est minime et elle ne devrait pas influencer la conductivité électronique de l'échantillon.

Le FePO_4 a ensuite été analysé par XPS avant et après que l'échantillon ait été en contact avec le NO_2 .

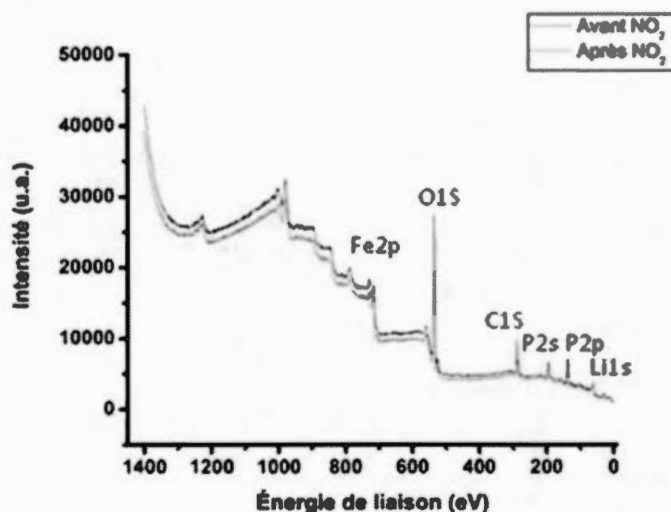


Figure 3.10 : Analyse XPS de l'échantillon FePO_4 avant et après la réaction avec le NO_2

Les deux spectres XPS de la figure 3.10 sont quasiment identiques pour les échantillons avant et après la réaction avec le NO_2 . Effectivement, il n'y a aucun pic d'impuretés qui soit présents après la réaction. Les intensités des deux échantillons sont différentes mais cette technique d'analyse ne peut pas servir de référence afin de comparer la quantité des éléments étudiés sans standard interne. Lors de la prise de données, il y a contamination avec le carbone de l'environnement de travail appelée "adventitious carbon", qui fait en sorte qu'il est plutôt difficile de quantifier par XPS. Ainsi, les caractérisations montrent que la quantité de carbone reste infime et qu'il n'a pas de changement par rapport à la réaction. Par contre, les analyses XPS sont effectuées dans une atmosphère inerte de vide poussé. S'il y avait présence d'eau à la

surface des particules, celle-ci pourrait donc ne pas être révélée par ces analyses. L'infrarouge a été utilisé pour évaluer cette présence d'eau.

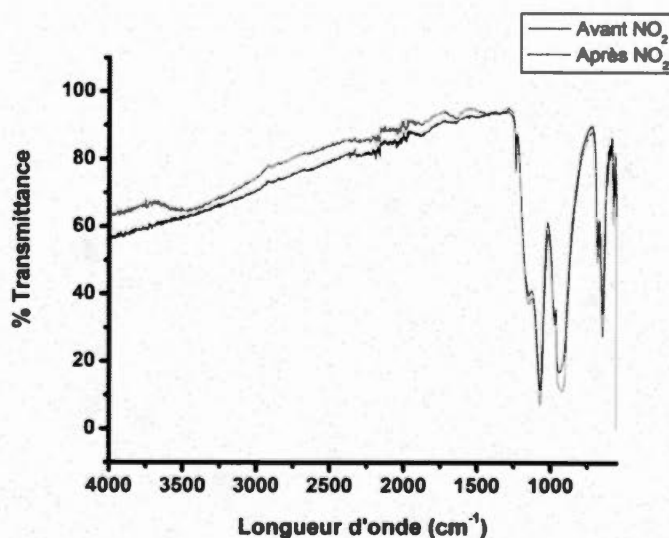


Figure 3.11 : Spectre infrarouge de l'échantillon FePO_4 avant et après la réaction avec le NO_2

Pour les spectres infrarouges de la figure 3.11 avant et après la réaction avec le NO_2 , il n'y a pas de changement lorsqu'il s'agit de l'élongation de la liaison phosphate oxygène dans les environs de 1000cm^{-1} . Cependant, un pic apparaît à la longueur d'onde 3500cm^{-1} qui est caractéristique de la liaison hydrogène oxygène. Il se peut donc qu'il y ait de l'eau à la surface de la particule qui réagit avec le NO_2 pour former de l'acide nitrique. Après la décarbonisation, l'analyse TGA montrait qu'il restait une infime quantité de carbone qui pourrait s'être oxydé puisqu'il était sous condition d'air comprimé. Cet oxyde pourrait avoir réagi avec le NO_2 . Par contre, le spectre XPS n'indiquait aucune impureté. Ce pic qui apparaît en infrarouge est donc possiblement une impureté volatile.

En résumé, l'eau à la surface du FePO_4 aurait pu réagir avec le NO_2 mais cela n'explique pas une hausse aussi importante de la conductivité. Lors des nombreux essais, le montage devait être constamment refait puisqu'il fallait changer l'échantillon dans le porte échantillon. Pour réussir à avoir la réaction *in situ*, le système était fermé avec des connecteurs "swagelok" à chaque extrémité du porte échantillon. Dépendamment du placement des connecteurs, le poids changeait la position de l'échantillon dans la cavité et les résultats donnaient des valeurs différentes. Les données ainsi obtenues sont donc difficilement reproductibles. Un problème de stabilité survient ainsi pour cet appareil mais cela n'explique pas la hausse de conductivité pour le FP.

En regardant l'équation pour obtenir la permittivité de l'échantillon (équation 1.4), il apparaît que le volume de l'échantillon pourrait être à l'origine du comportement de la conductivité. Ce volume est calculé par rapport au diamètre du porte échantillon et à la hauteur de l'échantillon. Ce volume n'est pas une mesure assez précise pour un paramètre aussi important. Effectivement, la densité de produit à l'intérieur de ce volume peut varier entre chaque essai. En ouvrant le débit de gaz, ce volume pourrait diminuer en se contractant. En diminuant le volume de l'échantillon, la permittivité de l'échantillon augmenterait de même que la conductivité électronique. Tous ces facteurs font en sorte que les données deviennent difficiles à interpréter. Pour la prochaine expérience, le FePO_4 a été étudiée avec la spectroscopie UV-visible en réflectance afin de voir si les mêmes effets survenaient durant la réaction.

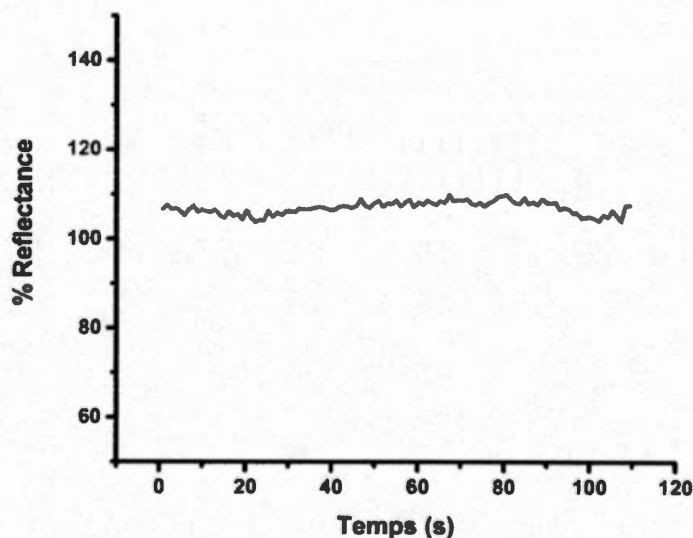


Figure 3.12 : UV-visible réflectance de l'échantillon FePO_4 avec le NO_2 (λ : 750nm)

Pour l'échantillon de FePO_4 par UV-visible en réflectance (Figure 3.12), il n'y a pas de changement qui survient durant la prise de données. Le montage utilisé pour cette expérimentation était similaire à celui de la conductivité électronique en Allemagne. Il faut cependant noter que la spectroscopie UV-visible consiste à regarder les photons absorbés par le Fe^{3+} . Même si l'échantillon est contracté pendant la prise de donnée, il n'y aura pas de changement de réflectance, alors qu'un changement a été constaté dans l'expérience de la figure 3.8. De plus, il est possible de constater que malgré des réactions secondaires qui peuvent créer des interférences du signal micro-ondes, le signal de la lumière visible est constant.

Dans les caractérisations précédentes, il a été possible de constater la présence d'eau sur l'échantillon. Pour l'expérience avec la réflectance, l'eau ne peut pas être la cause de la variation à cause de la longueur d'onde étudiée. L'hypothèse que le volume de l'échantillon diminue avec le débit de gaz soit la source de l'augmentation de la

conductivité est renforcée par les caractérisations précédentes. À cause de cette cause d'erreur, la hausse de conductivité due à la formation de la solution solide lorsque le NO_2 arrive à l'échantillon ne peut pas être quantifiée.

3.6 Prise de données pour le LiFePO_4 , la phase séparée et la solution solide

Les figures 3.13, 3.14 et 3.15 illustrent respectivement les résultats obtenus pour le LiFePO_4 , le $\text{Li}_{0,6}\text{FePO}_4$ avec séparation de phase et le $\text{Li}_{0,6}\text{FePO}_4$ en solution solide.

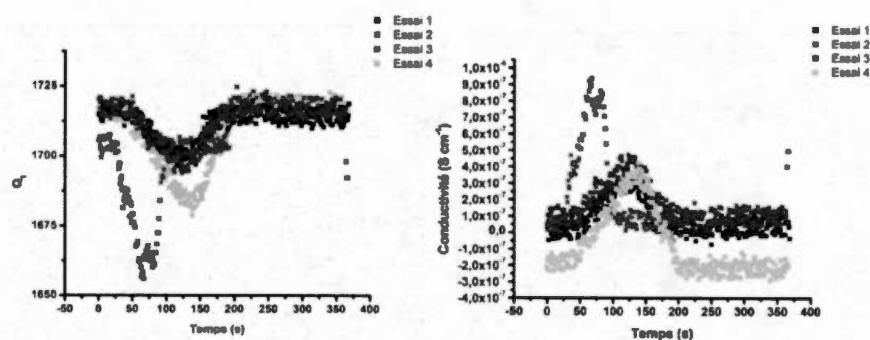


Figure 3.13 : Réaction *in situ* du LiFePO_4 avec le NO_2 de la conductivité électronique en fonction du temps

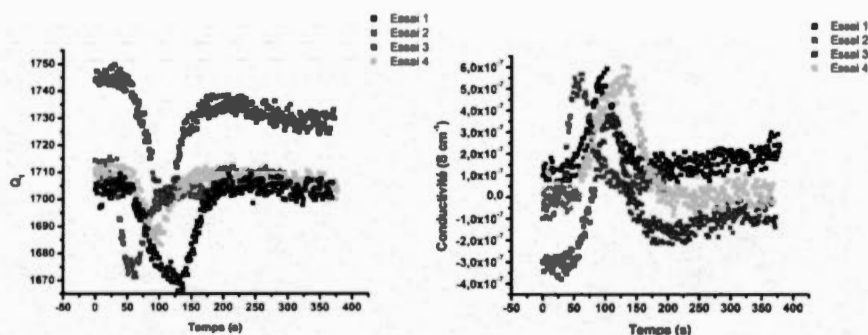


Figure 3.14 : Réaction *in situ* de la phase séparée avec le NO_2 de la conductivité électronique en fonction du temps

En analysant les données pour le LiFePO_4 , figure 3.13, ainsi que celle de la phase séparée, figure 3.14, le comportement attendu est observé, soit une hausse de la conductivité due à la formation de la solution solide. Cependant, les résultats obtenus avec le FePO_4 ont montré qu'il ne sera pas possible de quantifier l'importance de la hausse de conductivité électronique. En regardant au début de la courbe ainsi qu'à la fin, le comportement de la conductivité électronique est ressemblante. Les résultats montrent que la conductivité finale retourne à une valeur sensiblement identique à sa valeur initiale avec parfois une légère augmentation. Lors de la délithiation, la formation de la solution solide permet d'effectuer le retrait du lithium à l'interface de la solution solide à cause de la hausse de conductivité. À la fin de la réaction, il n'y a plus cette interface et la conductivité revient à l'état initial. Malgré le fait que la réaction est complétée en environ une minutes, la prise de donnée continue jusqu'à ce qu'il n'y est plus de gaz dans la seringue de 50 mL. Il y a donc du FePO_4 qui réagit avec le gaz sans hausse de conductivité. Malheureusement, la hausse de conductivité qui survient au début de la réaction ne peut pas être quantifiée mais les résultats sont qualitativement en accord avec nos prédictions.

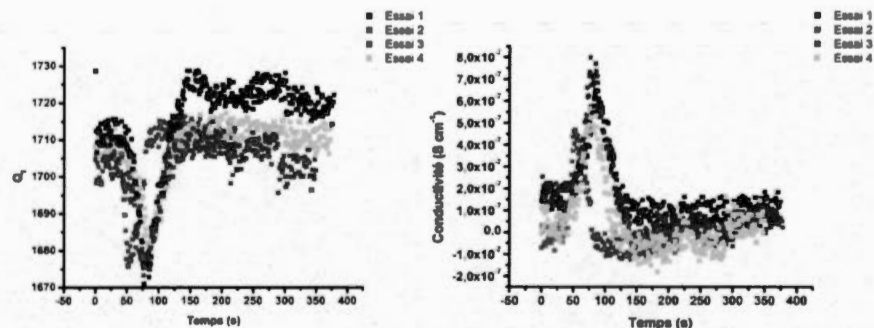


Figure 3.15 : Réaction *in situ* de la solution solide avec le NO_2 de la conductivité électronique en fonction du temps

Pour la solution solide, la délithiation se fera plutôt par un mécanisme aléatoire comme l'illustre la figure 0.7 et le lithium peut quitter la structure de n'importe quel endroit de la structure. Cependant, en ayant déjà une solution solide, l'échantillon devrait avoir atteint la valeur optimale initialement pour la conductivité électronique. En regardant la figure 3.15, les résultats montrent une hausse de la conductivité qui ne devrait pas arriver d'après les résultats précédents. Cette hausse provient des mêmes causes d'erreurs qui ont été spécifiées pour le FP au commencement de la réaction. En revanche, pour chaque réaction, la valeur initiale de la conductivité électronique est plus haute que la valeur finale. Durant la réaction, il devrait avoir une baisse de la conductivité pour retourner à la valeur de conductivité du FP. Donc, en considérant que la conductivité électronique est plus élevée initialement, la conductivité initiale est en dessous de la conductivité finale, ce qui serait le résultat attendu, en accord avec les résultats sur la cinétique avec l'UV-visible en réflectance.

CHAPITRE IV

ÉTUDE *EX SITU* DU MATÉRIAU ACTIF $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

4.1 Matériau de départ

Pour la première analyse, le matériau de départ a été caractérisé par infrarouge.

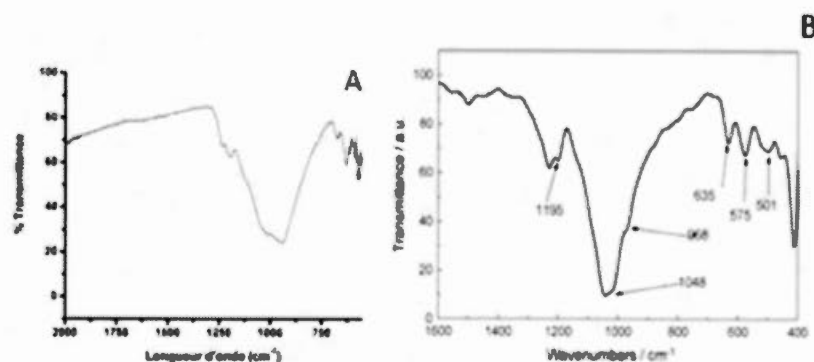


Figure 4.1 : A; Spectre FTIR du LVP entre 2000 cm^{-1} et 550 cm^{-1} , B; Spectre infrarouge du LVP de la littérature(Z.Chen, 2010)

La Figure 4.1A montre le $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ qui était l'échantillon de départ. Comparativement à un autre matériau qui possède des groupements phosphate comme le LFP, tous les pics du LFP sont associés à la vibration ou à l'étirement de la liaison entre le phosphore et l'oxygène.(D.Lepage, 2011) En ce qui concerne le LVP, toutes les bandes liées à la liaison phosphore-oxygène sont également présentes. À ces dernières viennent s'ajouter les bandes vibrationnelles de l'octaèdre VO_6 .

Pour le spectre infrarouge du LVP, les deux premières bandes à 671cm^{-1} et 949cm^{-1} représentent les vibrations entre le vanadium (+3) et l'oxygène (-2) dans l'octaèdre VO_6 tandis que les bandes à 630cm^{-1} et 1011cm^{-1} correspondent aux liaisons phosphores oxygènes du tétraèdre PO_4 . Ensuite, les deux pics entre 1196cm^{-1} et 1238cm^{-1} sont assignés à l'étirement des vibrations PO terminales. Comparativement à la littérature, figure 4.1B(Z.Chen, 2010), les bandes sont toutes décalées. Généralement, les vibrations pour le produit de départ ont une longueur d'onde plus courte que celles de la littérature. En effet, le produit analysé dans la littérature est recouvert d'une couche de carbone tandis que le produit montré ci-dessus provient d'une synthèse avec le liquide ionique aprotique TFSI. Ainsi, le TFSI stabilise la structure en diminuant les énergies de liaisons.(X.Zhang, 2014b) Après avoir analysé les liaisons du LVP actives en IR, la structure a été étudiée par diffraction des rayons X.

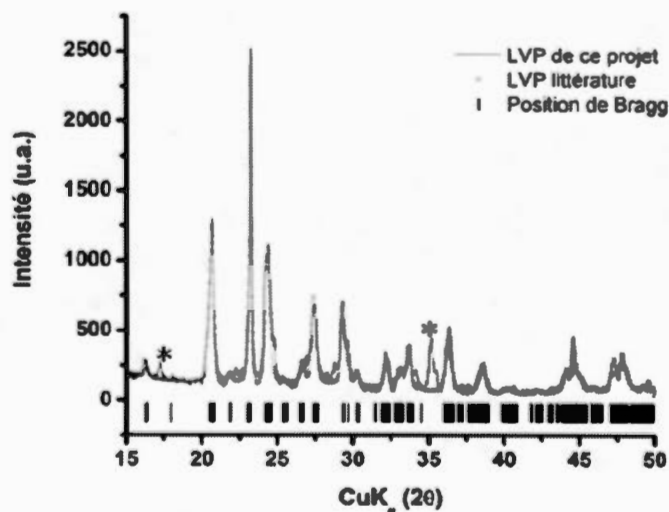


Figure 4.2 : Comparaison des diffractogrammes du LVP de ce projet et de la littérature(S.Yin, 2004) entre $2\theta = 15$ et 50°

Le diffractogramme de la figure 4.2 correspond au matériau de départ LVP comparé avec la littérature.(S.Yin, 2004) À première vue, le LVP de ce projet possède des impuretés puisqu'il présente des pics en surplus à $17,5^\circ$ et 35° . Il faut noter que la synthèse du LVP des présents travaux est différente de la littérature qui comporte uniquement le $\alpha\text{-Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.(S.Yin, 2004) Le pic à environ 24° a une grande intensité comparativement aux autres pics qui ressemblent à ceux de la littérature.(S.Yin, 2004) Cette grande intensité pourrait être liée à une autre impureté. En effet, le vanadium possède 2 électrons dans la couche orbitale D mais il se pourrait qu'il ait des états d'oxydation différents dans la structure cristalline et qui feraient en sorte que le composé ait des pics de diffraction avec des degrés différents. Cette conformation différente se présenterait comme une impureté lorsque la structure serait analysée.

Cependant, avec l'infrarouge qui illustre uniquement des liaisons vanadium oxygène ainsi que phosphate oxygène, il ne serait pas possible de constater l'impureté. Il y aurait donc des pics reliés à un état d'oxydation différent de celui du LVP de départ et qui n'apparaîtraient pas en infrarouge puisque cette spectroscopie illustre uniquement les liaisons phosphore oxygène et vanadium oxygène. Avec un état d'oxydation différent, la distance intermoléculaire changerait et la diffraction rayon X répertorierait ces pics comme une impureté comparativement à la littérature. Après avoir analysé le composé de départ, le LVP est délithié durant 24 heures avec le NO_2 .

4.2 Délithiation avec le NO₂

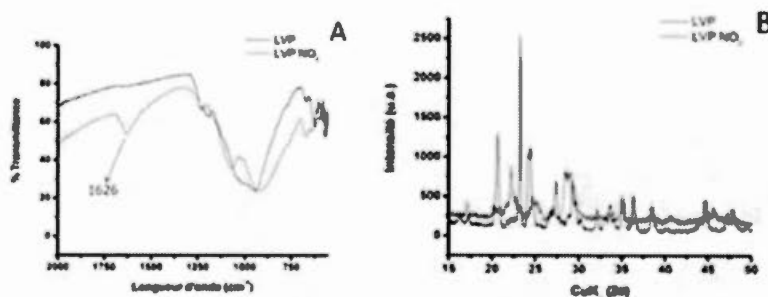


Figure 4.3 : A; Comparaison entre les spectres infrarouge du LVP avant et après délithiation avec le NO₂, B; Diffractogrammes du LVP avant et après délithiation avec le NO₂

Selon la Figure 4.3A, la liaison entre le phosphate et l'oxygène est toujours présente à environ 950cm⁻¹ mais il y a l'apparition d'un second pic à 1073cm⁻¹ qui illustre la vibration entre le vanadium et l'oxygène pour le composé V₂O₅. (L.Li, 2005) En revanche, le reste des pics qui représentent l'étirement ou la vibration du tétraèdre PO₄ ou de l'octaèdre VO₆ sont toujours présents dans le composé délithié. De plus, la présence d'un pic à 1626 cm⁻¹ peut être attribuée à la molécule LiNO₃. La réaction entre le NO₂ et le LVP souhaitée correspondrait à la formule 4.1.



Formule 4.1

Il apparaît ainsi que le composé partiellement lithié présente encore le sel formé au cours de la réaction, ce qui montre que le nettoyage n'a pas été efficace.

Pour la figure 4.3B, les diffractogrammes sont complètement différents entre le composé de départ et le matériau délithié. Le pic à 22° correspond à la formation de

l'oxyde de vanadium, V_2O_5 .(L.Li, 2005) En formant l'oxyde, la structure cristalline du LVP est détruite et les caractéristiques intéressantes pour les batteries sont donc perdues. La formation de V_2O_5 peut également être déduite en observant la poudre puisqu'elle apparaît d'une couleur jaune à la fin de la réaction.(L.Li, 2005)

4.3 Délithiation avec le Cl_2

Puisque le NO_2 détruit la structure du LVP, une option alternative pour l'étudier est le dichlore. Ce gaz possède un potentiel d'oxydation standard de 4,16V vs Li/Li^+ .(C.Kuss, 2013) À ce potentiel, le LVP ne sera pas complètement délithié puisque son potentiel pour la réaction de la formule 0.3 atteint une valeur de 4,8V vs Li/Li^+ .(X.Zhang, 2014b) Il est toutefois intéressant d'étudier le mécanisme de délithiation pour les deux premiers lithiums délithiés puisqu'il pourrait y avoir des modifications de la conductivité électronique qui influenceraient le mécanisme par la suite. Leurs potentiels d'oxydation donnent respectivement environ 1,8V et 2,3V vs Li/Li^+ .(W.Mao, 2013) Les figures 4.4A et B illustrent respectivement les caractérisations IR et DRX du composé délithié avec le chlore pendant 24 heures.

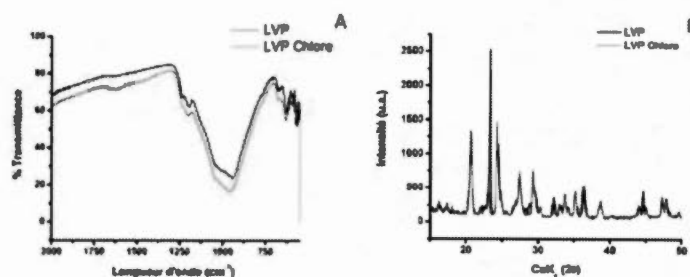
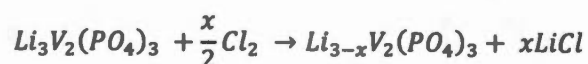


Figure 4.4 : A; Comparaison entre les spectres infrarouge du LVP avant et après délithiation avec le Cl_2 , B; Diffractogramme du LVP avant et après délithiation avec le Cl_2

Pour le spectre infrarouge, figure 4.4A, la délithiation avec le Cl_2 ne montre pas de changement par rapport du matériau de départ, à l'exception du pic à 1238cm^{-1} qui perd de la définition. En revanche, l'analyse de la quantité de lithium par émission atomique montre qu'il y a eu une perte d'un atome de lithium à partir de la réaction avec le dichlore et que le produit $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ est obtenu. La réaction avec le dichlore est représentée par l'équation de la formule 4.2.



Formule 4.2

À partir de cette réaction et de l'émission atomique, il peut être observé que l'infrarouge ne change pas malgré le fait que l'état d'oxydation du vanadium passe de +3 à +3,5. Pour le diffractogramme, figure 4.4B, tous les pics réapparaissent à la même place que précédemment. Toutefois, l'intensité du pic 24° diminue énormément mais les autres pics d'impuretés restent présents. Par la réaction avec le Cl_2 , il y a un retour à une intensité similaire au diffractogramme de la littérature, tout en gardant les autres pics d'impureté. Ce changement peut être dû à l'atténuation d'une impureté qui diminue l'intensité du pic. Cependant, il n'y a pas de changement majeur pour la structure du LVP entre la forme $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Pour essayer d'avoir un matériau avec moins de lithium, la réaction avec le dichlore fut reproduite deux autres fois sur le matériau délithié et ce nouvel échantillon a été caractérisé. Aucun changement n'a été observé entre les deux caractérisations. À partir du matériau délithié par le dichlore, la réinsertion du lithium avec le LiI a été effectuée afin de vérifier la réversibilité du LVP.

4.4 Réinsertion avec le LiI

Les Figures 4.5A et 4.5B illustrent les caractérisations IR et DRX pour le composé relithié.

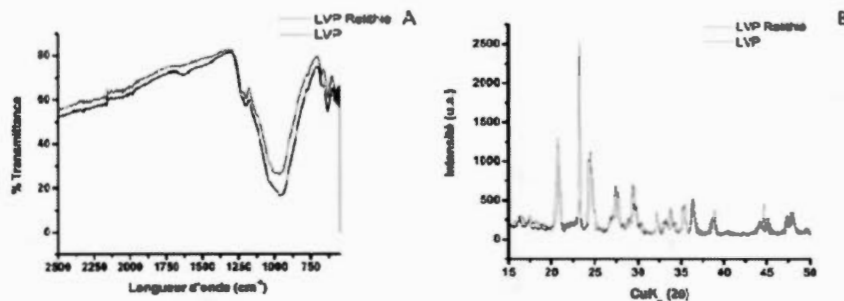


Figure 4.5 : A; Comparaison entre les spectres infrarouges du LVP initial et après la réinsertion du lithium, B; Diffractogrammes du LVP initial et après la réinsertion du lithium

Les spectres de la figure 4.5A ne montrent pas de changements pour les vibrations entre le vanadium et l'oxygène ainsi que pour celles entre le phosphore et l'oxygène. L'émission atomique a donc été utilisée afin d'évaluer le nombre de lithium par gramme de composé. La formule 4.3 montre la réaction de réinsertion du lithium avec le LiI.



Formule 4.3

Pour cette réaction, les résultats de l'émission atomique révèlent que le LVP passe de $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ à $\text{Li}_{2,5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. La réaction a permis de réinsérer le lithium mais sans atteindre la même quantité de lithium qu'au départ. Le diffractogramme de la figure 4.5B présente un décalage de tous les pics pour le LVP réinséré comparativement au composé de départ. Un tel décalage est dû à une différence de hauteur entre les deux échantillons dans le porte échantillon. À cause du peu de quantité de poudre, il fallait ajuster la hauteur de celle-ci, ce qui fait en sorte qu'il y a un décalage des pics de l'échantillon. En revanche, le pic à 38° qui représente le plan (111) de l'aluminium du

porte échantillon reste quant à lui à la même position. Donc, entre le composé $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, il n'y aura pas de changement tant au niveau des liaisons qu'au niveau structurel et la même constatation est remarquée pour le LVP qui atteint $\text{Li}_{2,5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. En somme, entre $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ aucun changement n'est révélé par les caractérisations IR et DRX.

CHAPITRE V

POLYMÉRISATION DU pEDOT COMME REVÊTEMENT CONDUCTEUR SUR DES NANOPARTICULES DE LiFePO_4

5.1 Modification de la synthèse initiale

Avant d'obtenir des résultats concluants avec le pEDOT comme revêtement pour le LiFePO_4 , plusieurs synthèses ont été effectuées pour reproduire les résultats de la littérature.(D.Lepage, 2011) Cependant, les résultats n'étaient pas concluants puisque la résistance du composé pEDOT- LiFePO_4 final était élevée. La figure 5.1 montre dix charges et décharges de la batterie d'après les quantités de synthèse de l'article de référence.(D.Lepage, 2011)

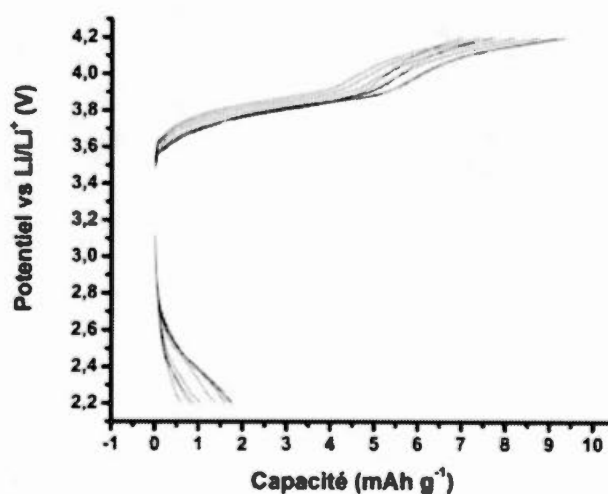


Figure 5.1 : Courbes de charge et décharge pour le pEDOT-LFP à C/10

En effectuant des cycles pour une batterie, l'objectif est d'arriver aussi proche que possible de la capacité théorique du matériau étudié. Dans le cas du LiFePO_4 , la valeur théorique est 170 mAhg^{-1} . En revanche, les courbes pratiques n'atteignent pas cette valeur à cause de la résistance de transfert de charge élevée. Pour la figure 5.1, les valeurs sont largement en dessous de la capacité théorique. Le revêtement de pEDOT ne devient pas conducteur mais il agit plutôt comme un isolant. Également, cette faible conductivité électronique et ionique affectent la diffusion du lithium. En effet, les plateaux se forment à 3,6V et 2,6V desquels ils sont directement reliés à la polarisation ohmique. À ces valeurs, ça indique une haute résistance de transfert de charge.

Afin de rendre le pEDOT conducteur, plusieurs modifications ont été faites à partir du protocole initial. La concentration de LiTFSI a été augmentée ainsi que la quantité d'EDOT dans la solution et la température a été augmentée de 60°C à 70°C . Cependant, les résultats restent identiques à ceux de la figure 5.1. Le collecteur de courant en aluminium a donc été changé pour un collecteur en aluminium avec un revêtement de carbone. La figure 5.2 montre une courbe de charge et de décharge pour les particules de pEDOT- LiFePO_4 avec comme collecteur de courant, l'aluminium avec le carbone.

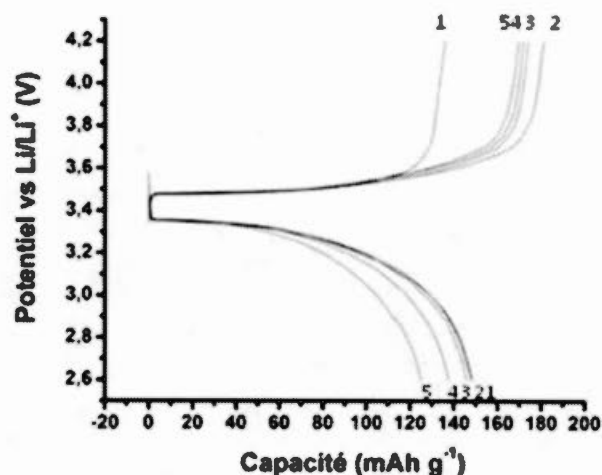


Figure 5.2 : Courbes de charge et décharge pour le pEDOT-LFP à C/10 avec un collecteur de courant Al/C

Pour la figure 5.2, le pEDOT-LFP donne des capacités beaucoup plus proches de la valeur théorique. En revanche, il est possible de constater que les performances augmentent après le premier cycle mais qu'elles diminuent légèrement pour les trois autres cycles pour la charge. Au cours du premier cycle, le LiFePO_4 n'est pas complètement relithié et ça donne une capacité plus basse que les autres cycles. Également, les courbes de charge atteignent des capacités plus hautes que les courbes de décharges. Cette diminution peut être due à une réaction irréversible à cause de la polymérisation qui n'est pas totalement complète. En ayant des électrons qui réagissent à la polymérisation, ceux-ci ne sont plus accessibles pour le processus de cyclage de la batterie. Pour une pile, il faut que les deux courbes soient équivalentes puisque le matériau doit avoir une réversibilité totale. Les résultats sont donc meilleurs mais toujours insuffisant.

L'un des aspects à noter est l'uniformité du polymère. En effet, plusieurs traitements ont été effectués pour obtenir un matériau sans carbone et partiellement lithié. Pour rendre la surface du LFP plus accessible et briser les agglomérats qui auraient pu se créer lors des manipulations précédentes, le matériau est soniqué avant la polymérisation tel qu'indiqué dans la partie expérimentale (Chapitre 2.4). La figure 5.3 montre les courbes de charge et de décharge pour cet échantillon soniqué.

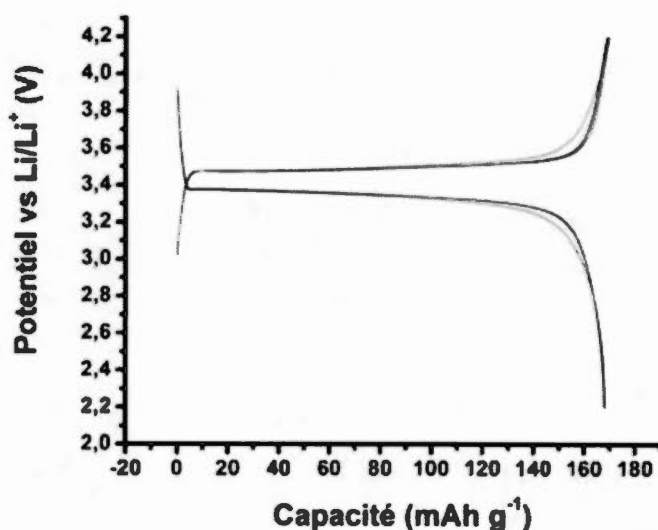


Figure 5.3 : Courbes de charge et décharge pour le pEDOT-LFP à C/10 avec un collecteur de courant Al/C avec sonification

La figure 5.3 montre des résultats proche de la capacité que le LiFePO_4 devrait théoriquement atteindre. Pour le premier cycle, lors du commencement de la déplétion, les courbes de charge et décharge commencent plus tôt que les autres cycles. Cet effet est relié à la polymérisation qui continue durant le premier cycle mais cet effet est minime comparativement à la figure 5.2. Par la suite, la chute ohmique donne environ 0,35V qui est une valeur élevée comparativement à la

littérature qui donnent des valeurs de 0,2V.(C.Wang, 2007) Puisqu'il ne s'agit plus uniquement du LFP, le potentiel atteint celui du LFP avec le pEDOT après l'heure de repos après la décharge ou la charge. La figure 5.3 montre donc que la polymérisation a bien marché.

5.2 Optimisation polymérisation sur $\text{Li}_{0.7}\text{FePO}_4$ et FePO_4

Après avoir obtenus de bons résultats pour LiFePO_4 partiellement lithié, la quantité de EDOT utilisé a été optimisée. Effectivement, en ajoutant l'EDOT, il y aura plus de polymère qui se formera autour des nanoparticules. En revanche, cet ajout peut produire d'autres polymères qui ne sont pas liés autour de la nanoparticule. Les figures suivantes montrent trois courbes de charge et décharge à différents ratio d'EDOT.

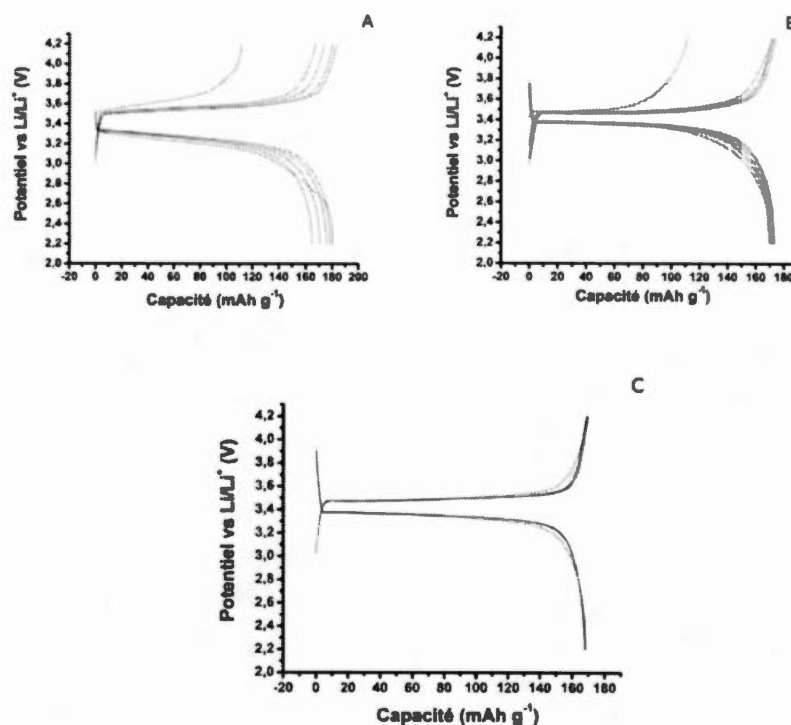


Figure 5.4 : Courbes de charge et décharge pour le pEDOT-LFP à C/10 avec un collecteur de courant Al/C avec sonification A; 0,08g EDOT, B; 0,11g EDOT et C; 0,17g EDOT (Toutes les masses sont par rapport à 1g de matériau de départ)

Pour la courbe de décharge de la figure 5.4A, la capacité du LiFePO_4 est atteinte mais le surpotentiel entre la courbe de charge et décharge est grande comparativement aux deux autres courbes. Cette distance indique que la résistance de transfert de charge de la cathode est plus élevée pour ce matériau. En effet, la réinsertion du lithium n'a pas été totale, il y a nettement moins de capacité à cause de la polymérisation incomplète. Le polymère continue donc à polymériser mais puisqu'il n'y a pas beaucoup de polymère, il y a moins de connexion entre les particules. Celui-ci est donc moins uniforme à travers l'électrode et les performances sont moins bonnes.

Pour la figure 5.4B, il y a beaucoup plus d'uniformité pour cette électrode. En revanche, il y a encore une réinsertion incomplète qui diminue les performances de la batterie. Pour la figure 5.4C, il y a très peu de polymérisation qui survient lors du premier cycle et l'efficacité coulombique est proche de 1. La quantité de 0,17g d'EDOT par rapport à 1g de LFP partiellement lithié donne ainsi le meilleur résultat. À noter, la quantité de pEDOT peut également être remarquée par la chute ohmique. En effet, plus il y a de pEDOT, plus la chute ohmique est élevée. Il y a alors une plus grande contribution du pEDOT pour la capacité totale de la batterie. Des cycles à différentes vitesses de cyclage ont donc été effectués pour observer si la batterie reste stable en imposant un courant plus grand.

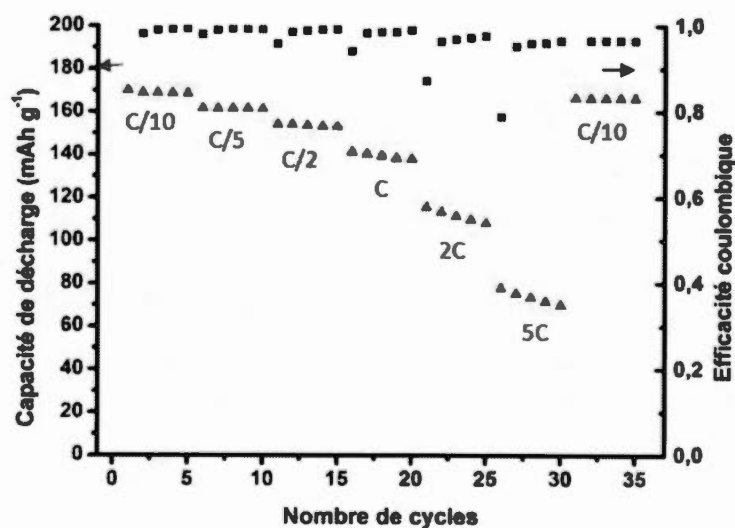


Figure 5.5 : Courbes de décharge pour le pEDOT-LFP entre C/10 et 5C

La figure 5.5 montre le nombre de cycles à différentes vitesses pour le pEDOT-LiFePO₄, batterie de la figure 6.4C. Sur l'axe des ordonnées à gauche, il s'agit de la capacité de décharge pour vérifier si le matériau garde la même capacité durant le

cyclage. L'axe des ordonnées à droite représente l'efficacité coulombique qui indiquera si la charge et la décharge garde une capacité similaire.

L'efficacité coulombique reste constante malgré l'augmentation de la vitesse de cyclage. En revanche, le premier cycle donne des résultats d'efficacité coulombique moins élevés mais l'électrode se stabilise durant le premier cycle. Par la suite, la capacité de décharge diminue relativement lentement jusqu'à la vitesse C. Effectivement, en augmentant le courant de cyclage, la résistance de la solution augmentera également d'après la loi d'Ohm. Cependant, la capacité diminue aux vitesses 2C et 5C. Toutefois, en revenant à C/10, la batterie retrouve une capacité similaire à celle de départ. L'électrode composite de pEDOT-LFP est stable jusqu'à une vitesse de cyclage de C mais les performances diminuent plus rapidement à partir de 2C. Il y aura donc une résistance de transfert de charge plus élevée à ces vitesses.

Pour obtenir le matériau de LiFePO_4 partiellement lithié, il faut relithier avec le LiI pour obtenir le pourcentage de 70% de lithium, d'après la littérature.(D.Lepage, 2011) Pour les prochains essais, la polymérisation commencera avec un matériau complètement délithié. Si la polymérisation fonctionne avec le FePO_4 , il y aurait une étape de moins pour obtenir le matériau composite final. Puisque les paramètres ont déjà été définis pour le matériau partiellement lithié, il resterait à voir l'effet de la quantité de pEDOT pour le FePO_4 . Pour la figure 5.6, il s'agit d'effectuer la polymérisation sur le FP avec différentes quantités d'EDOT.

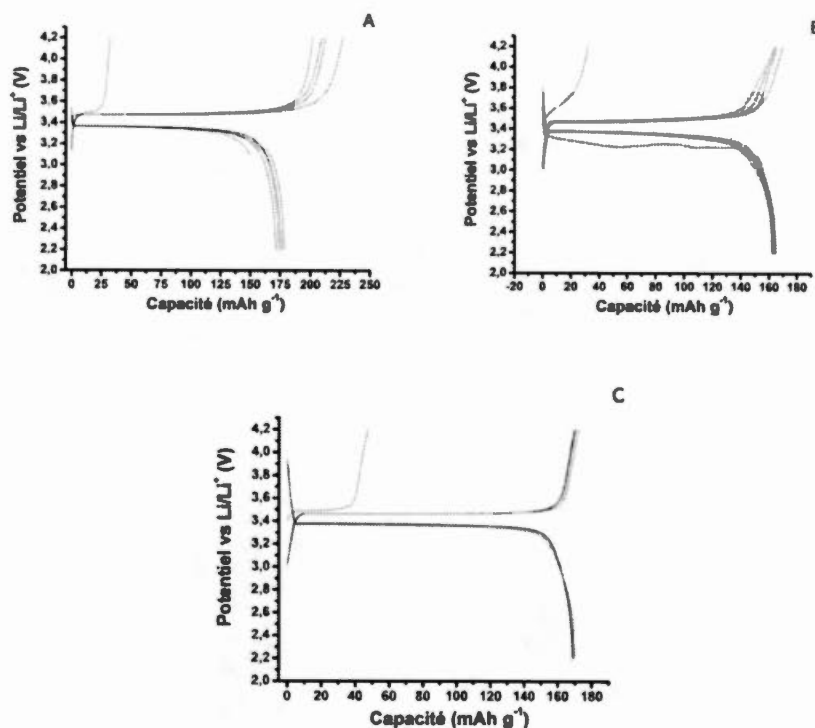


Figure 5.6 : Courbes de charge et décharge pour le pEDOT-FP à C/10 avec un collecteur de courant Al/C avec sonication, A) 0,08g EDOT, B) 0,11g EDOT et C) 0,17g EDOT (Toutes les masses sont par rapport à 1g de matériau de départ)

Pour la figure 5.6A, la courbe de charge donne une capacité plus élevée que la courbe de décharge. La batterie n'a pas une bonne efficacité coulombique. Il y a donc plusieurs effets qui peuvent influencer une charge plus élevée. En outre, il pourrait y avoir une impureté ou il pourrait y avoir une autodécharge de la batterie.

Puisque la polymérisation a été faite sur un matériau délithié, la polymérisation ne rélithiera pas au maximum du contenu en lithium pour la première charge. L'émission atomique a été effectuée pour connaître la quantité de lithium après la polymérisation. Dans les trois cas, le pourcentage de lithium réinséré variait autour de 40%,

$\text{Li}_{0.4}\text{FePO}_4$. La surface active est donc limitante pour la quantité de lithium réinsérée puisque l'électrolyte (LiTFSI) était en surplus.

La figure 5.6B montre des résultats plus réversibles, mais durant le premier cycle, il y a un plus haut potentiel. Comme dans le cas de la figure 5.4B, l'uniformité du polymère autour des nanoparticules est moins grande. L'uniformité induit à une résistance de transfert de charge plus élevée et cela produit une électrode moins performante que la figure 5.6C. Pour celle-ci, les résultats sont semblables au matériau partiellement lithié, figure 5.4C. L'efficacité coulombique donne des résultats proches de 1, signe d'un processus réversible et la capacité se rapproche de la capacité théorique du LiFePO_4 , 170 mAhg^{-1} . Comme pour le LFP partiellement lithié, la chute ohmique augmente lorsqu'il y a plus de polymères à cause de la contribution du pEDOT à la capacité totale.

5.3 Caractérisation du pEDOT- LiFePO_4

Il est difficile de caractériser uniquement le pEDOT sur la nanoparticule de LiFePO_4 . Les caractérisations suivantes montrent plutôt la présence du polymère sur les nanoparticules. La première caractérisation est la diffraction des rayons X pour montrer la réinsertion du lithium sans modification de la structure.

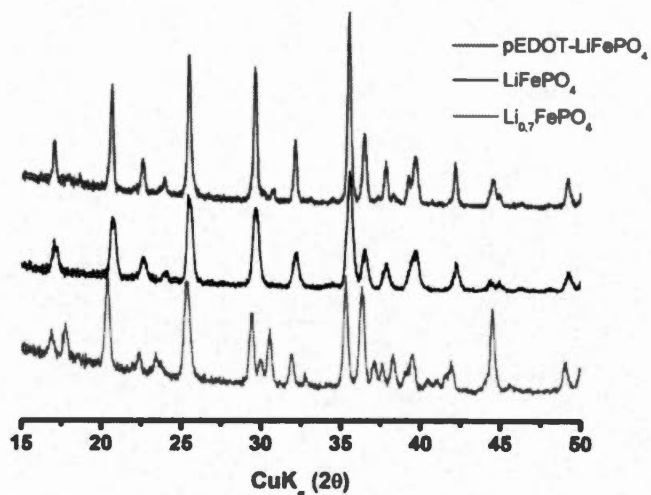


Figure 5.7 : Diffractogrammes du matériau LFP avant et après polymérisation entre 15° et 50°

Les diffractogrammes de la figure 5.7 montrent la structure avant ($\text{Li}_{0.7}\text{FePO}_4$) et après (pEDOT-LiFePO_4) la polymérisation du pEDOT. Quand le pEDOT est formé autour des particules, il possède une structure amorphe qui ne peut pas être détectée par diffraction des rayons X. Le matériau commence avec un pourcentage de lithium de 70% et il est complètement relithié après la polymérisation. Le pic à 17,0° représente la maille du LiFePO_4 avec un lithium tandis qu'à un angle de 17,8°, il s'agit de la maille sans la présence du lithium. Après la polymérisation, il est possible d'observer uniquement la présence du LiFePO_4 comme le montre la référence (LiFePO_4) du matériau de départ. La microscopie électronique à transmission est ensuite utilisée pour visualiser la présence du pEDOT autour des nanoparticules.



Figure 5.8 : Images du microscope électronique à transmission du pEDOT-LFP

La figure 5.8 montre que le polymère a été formé autour du LiFePO_4 . Les réseaux cristallins de la nanoparticule apparaissent sur l'image MET pour confirmer que le matériau actif reste intact. Par après, le pEDOT, qui possède une structure amorphe, apparaît sur l'image sans avoir de structure précise. Sur ces images, le polymère est autour du LiFePO_4 mais il prend de l'expansion dans un agglomérat de nanoparticules. Cette observation amène à penser que le polymère supplémentaire aide à la connectivité des particules ainsi qu'à l'obtention d'une meilleure conductivité électronique sans ajout de carbone. Pour constater si le polymère a bien été dopé, la spectroscopie infrarouge donnera la longueur d'onde des énergies de liaisons.

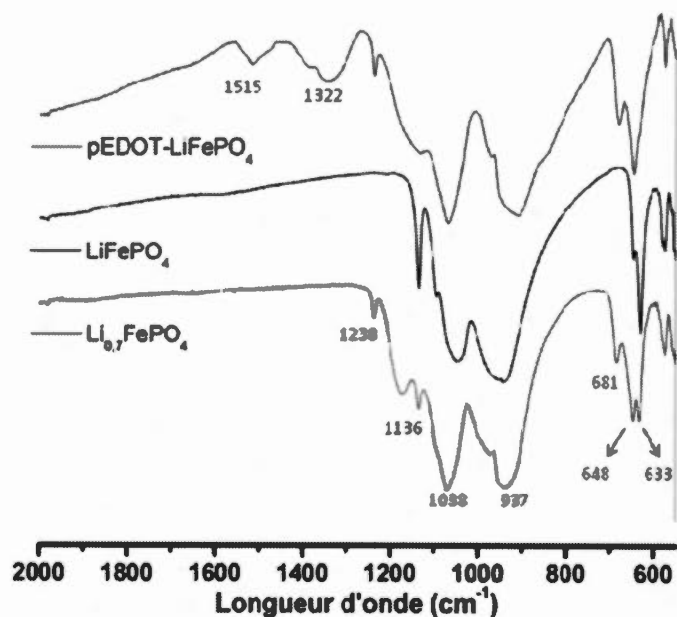


Figure 5.9 : Spectre infrarouge du LiFePO_4 partiellement lithié, du LiFePO_4 et du pEDOT-LiFePO_4 entre 2000 cm^{-1} et 550 cm^{-1}

Dans la figure 5.9, les pics du pEDOT dopé ressortent en spectroscopie infrarouge. Il y a plusieurs pics caractéristiques au polymère étudié. Pour la liaison de vibration C-S, l'énergie de liaisons donne une longueur d'onde de 929 cm^{-1} d'après la littérature. (C.Kvarnström, 1999) Cette bande est par contre englobée par le pic du LiFePO_4 à 937 cm^{-1} . Pour le LiFePO_4 , les bandes à 937 cm^{-1} , 1038 cm^{-1} et 1136 cm^{-1} représentent la vibration d'élongation de la liaison phosphore oxygène tandis que les bandes à 630 cm^{-1} et 647 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation des liaisons phosphore oxygène. (D.Lepage, 2011) Quant au matériau partiellement lithié, il y a deux bandes qui se rajoutent et qui sont reliées au FePO_4 , soit à la déformation à 681 cm^{-1} et à l'étirement à 1238 cm^{-1} . (A.Salah, 2006) Les deux bandes reliées au pEDOT dopé sont à 1322 cm^{-1} et 1515 cm^{-1} . Cette information indique que le

polymère est dopé positivement par le TFSI qui est le sel utilisé.(C.Kvarnström, 2000)

Les dernières caractérisations ont montré que le matériau actif restait intact et qu'il y avait présence du pEDOT dopé autour des nanoparticules. Pour connaître la quantité de pEDOT polymérisé sur les nanoparticules, une analyse thermogravimétrique a été effectuée sur les échantillons pEDOT-FePO₄ et pEDOT-LiFePO₄.

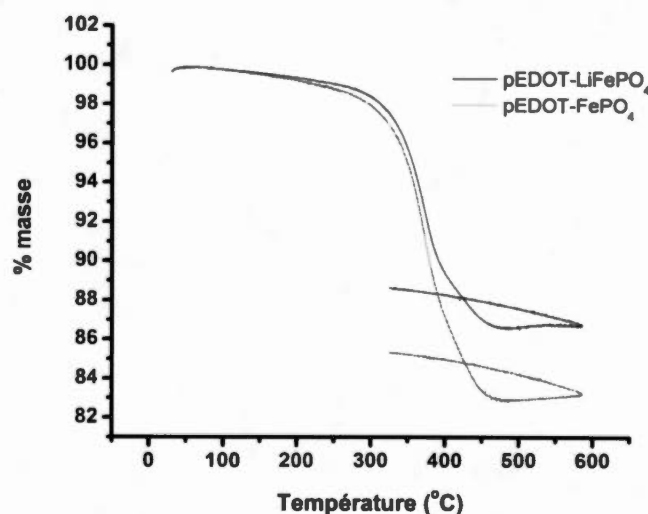


Figure 5.10 : Analyse thermogravimétrie du pEDOT-LiFePO₄ avec le Li_{0,7}FePO₄ et FePO₄ comme matériau de départ à une vitesse de 10°Cmin⁻¹

En tenant compte de l'utilisation du FePO₄ ou Li_{0,7}FePO₄, le pourcentage de pEDOT change puisque la polymérisation se produit en relithiant le LiFePO₄. D'après la figure 5.10, à 400°C, il y aura l'oxydation du polymère qui est due à la perte du polymère. Ensuite, pour la courbe de refroidissement, il y aura une oxydation du fer qui engendra une hausse de masse. Effectivement, avec du fer 2+, le LiFePO₄

s'oxydera en fer 3+. Il faudra donc évaluer la quantité de polymère à environ 500°C à cause de l'oxydation du matériau.

En débutant la polymérisation avec le FePO_4 , il y a une relithiation de 40% selon l'émission atomique. Ce résultat est appuyé par les analyses électrochimiques puisque la figure 5.6 montre que la première charge est incomplète. Ainsi, en partant de l'échantillon complètement délithié, le lithium se relithie à un ratio de 40% et il y aura plus de polymère de former à partir du matériau complètement délithié d'après la figure 5.10. Pour le $\text{Li}_{0.7}\text{FePO}_4$, la réaction est contrôlée par la quantité de lithium déjà présent. Il y aura une réinsertion du lithium à 30%. Il y aura donc moins de polymère formé pour le LFP partiellement lithié. L'analyse thermogravimétrique (figure 5.10) confirme cette hypothèse puisque le $\text{Li}_{0.7}\text{FePO}_4$ atteint une valeur d'environ 13% de pEDOT tandis que le FePO_4 donne un pourcentage de polymère de 17%.

5.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La prochaine analyse correspond à la spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette analyse permettra d'obtenir le transfert de charge de l'électrode.

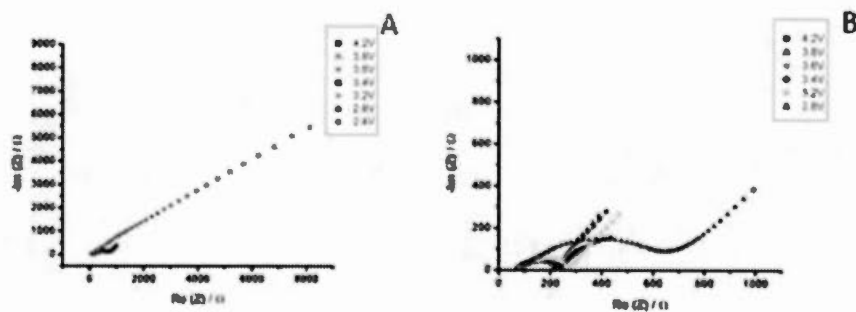


Figure 5.11 : Spectroscopie d'impédance électrochimique à différents potentiels d'après le diagramme de Nyquist entre les fréquences 100KHz et 0,01Hz, B; Agrandissement de la figure 6.11A entre 4,2V et 2,8V

Pour la spectroscopie d'impédance électrochimique, les différents potentiels montrent l'efficacité du polymère lors d'une décharge. Les analyses s'effectuent entre les potentiels 4,2V et 2,4V. Sur la figure 6.11A, les valeurs ne sont pas discernables entre 4,2V et 2,8V. Lorsque la batterie atteint un potentiel de 2,4V, le polymère n'est plus dopé et la résistance de transfert de charge augmente considérablement.(N.D.Trinh, 2013) La figure 5.11B montre le comportement de la résistance de transfert de charge entre 4,2V et 2,8V. Les courbes sont ressemblantes jusqu'à 2,8V où la résistance de transfert de charge augmente. Pour extraire les valeurs des courbes de la figure 6.11A, il faut créer un modèle qui représente le système d'une pile bouton comme illustré par la figure 5.12.

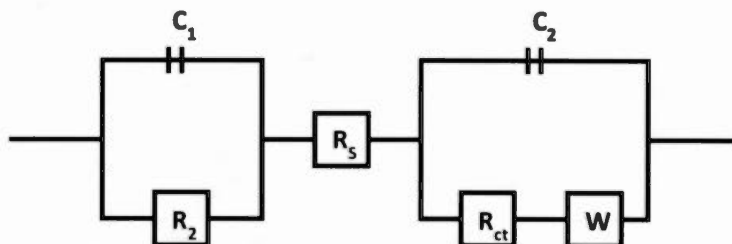


Figure 5.12 : Model utilisé pour le système d'une pile bouton

Pour ce modèle, il y a plusieurs paramètres qui ont été considérés afin d'évaluer la résistance de transfert de charge. Tout d'abord, il y aura une résistance de la solution, R_s , qui est due à l'électrolyte. Puisqu'il s'agit d'une pile bouton, le lithium métallique qui sert d'anode formera une interface solide électrolyte, (Solde Electrolyte Interface, SEI). Cette interface possèdera une résistance, R_2 , ainsi qu'une capacité de double couche, C_1 . Ensuite, le système composé du pEDOT-LiFePO₄ est illustré par une résistance de transfert de charge, R_{ct} , une capacité de double couche, C_2 et une impédance diffusionnelle de Warburg, W . Ce modèle est simplifié par rapport au système utilisé mais cette analyse sert à modéliser la conductivité électronique du polymère à travers une décharge. Pour chaque potentiel, les valeurs de transfert de charge ont été calculées pour donner le graphique de la figure 5.13.

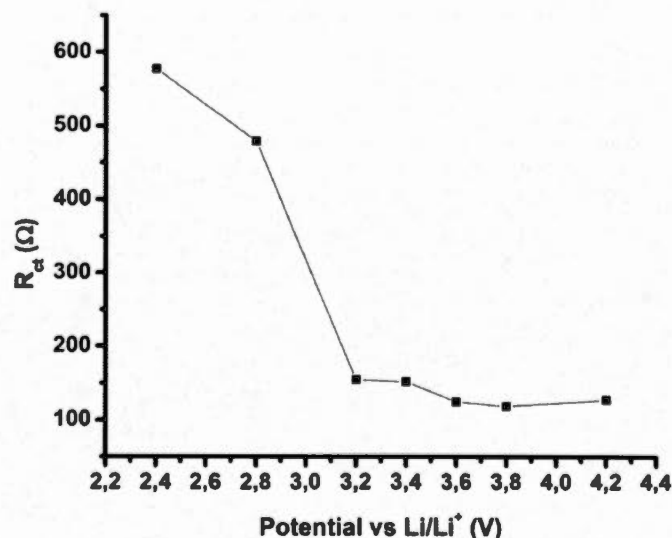


Figure 5.13 : Résistance de transfert de charge en fonction du potentiel pour le système pEDOT-LiFePO₄

La figure 5.13 montre le comportement du transfert de charge pendant la décharge pour une batterie pEDOT-LiFePO₄. En ayant un transfert de charge peu élevé entre les potentiels 4,2V et 3,2V, le pEDOT reste dopé aux potentiels auxquels le système a été soumis. En même temps, ce paramètre indiquera le comportement de la conductivité électronique puisque si le pEDOT est dédopé, il agira comme un isolant. La valeur à 3,4V est plus élevée que ne le laisse paraître la tendance puisque ce potentiel est celui de l'oxydation du LFP. Il y a donc deux transferts de charge qui surviennent d'après la figure 5.11B et la modélisation n'était pas optimale. Malgré tout, il est évident que le polymère n'est plus dopé à partir de 2,8V. Le comportement du pEDOT est similaire à l'article de N.D. Trinh *et al.* même si pour ce projet, le pourcentage de pEDOT est beaucoup plus faible.

5.5 Résultats préliminaire de la polymérisation avec $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{PO}_4$

Il a été démontré que la polymérisation fonctionne pour le matériau actif LiFePO_4 . Il serait donc intéressant d'étudier le pEDOT sur d'autres matériaux actifs comme le $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{PO}_4$. Pour obtenir un matériau partiellement lithié, l'échantillon a été préalablement délithié à partir du NO_2 d'après la méthodologie du $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, chapitre 2.3. La figure 5.14 montre les performances électrochimiques pour le $\text{LiFe}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{PO}_4$.

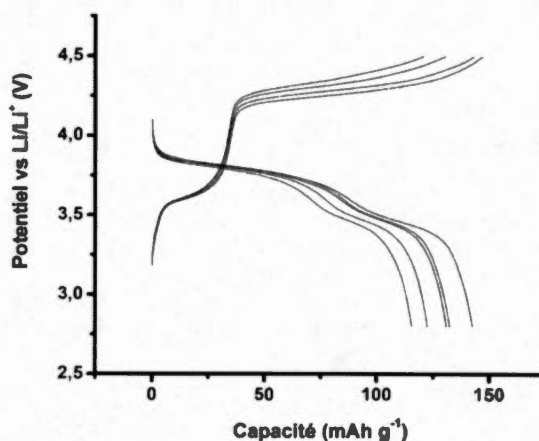


Figure 5.14 : Courbes de charge et décharge pour le pEDOT-LFMP à C/10 avec un collecteur de courant Al/C

La figure 5.14 montre deux plateaux appartenant au fer (3,55V) et au manganèse (4,15V). Par contre, la première charge n'a pas été considérée à cause de problème mécanique. La capacité spécifique devrait donner des valeurs similaires au LiFePO_4 , environ 170mAhg^{-1} . L'avantage de ce matériau est que le potentiel du manganèse est plus élevé que le fer. Le matériau $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{PO}_4$ aura donc une énergie spécifique plus élevée que le LiFePO_4 . Sur la figure 5.14, il apparaît que la capacité du premier

cycle donne environ 150mAh g^{-1} mais elle diminue durant les autres cycles. Puisqu'il ne s'agissait que d'un essai pour analyser l'effet du polymère sur ce matériau. Il faudra par la suite optimiser la procédure pour obtenir des meilleures performances électrochimiques.

CONCLUSIONS ET TRAVAUX FUTURES

Dans ce mémoire, il a été question dans une première partie d'investiguer la conductivité électronique pour étudier le mécanisme de délithiation de matériaux actifs, LiFePO_4 pour ce mémoire. La seconde partie consistait à augmenter les valeurs de cette conductivité en utilisant un polymère conducteur afin de mettre le matériau actif en batterie, LiFePO_4 et $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{PO}_4$.

Dans un premier cas, le mécanisme de délithiation a été étudié avec une cavité à perturbation micro-ondes qui donnaient la conductivité électronique durant la réaction entre le LFP et le NO_2 . Deux mécanismes de deux échantillons ont été analysés pour le LFP, soit par séparation de phase et par solution solide. Avant de pouvoir arriver à ce but, il a fallu préparer les deux échantillons.

Quatre étapes étaient nécessaires pour arriver à ce résultat. La première fut une délithiation complète avec le peroxyde d'hydrogène, confirmée par émission atomique. La seconde était la décarbonisation complète par chauffage sous milieu oxydatif, confirmé par l'analyse élémentaire. Par la suite, le point eutectique du LFP était atteint à soixante pourcent de lithium avec une réinsertion chimique avec le LiI . Ce résultat a été confirmé par émission atomique. Finalement, l'échantillon était conçu en solution solide en augmentant la température et en effectuant un "quenching" à température pièce. La diffraction des rayons X, l'infrarouge et l'UV-visible en réflectance ont prouvé la formation de la solution solide.

Avec l'UV-visible en réflectance, les deux mécanismes des différents échantillons ont été étudiés avec un montage similaire à la perturbation micro-ondes. Pour l'échantillon en séparation de phases, il y a eu une diminution de la réflectance en accord avec l'apparition de la solution solide. Pour l'échantillon en solution solide, il y

a eu uniquement une hausse de la réflectance. Les deux différents mécanismes sont confirmés par cette technique.

À la lumière de ces résultats, les échantillons sont soumis à la technique de perturbation micro-ondes *in situ*. Toutefois, un problème de stabilité faisait en sorte que la ligne de base variait entre les essais. De plus, une contraction de l'échantillon introduisait une hausse de la conductivité électronique au début de la réaction. Les résultats montraient des comportements similaires à ceux observés en UV-visible en réflectance mais ces hausses limitent l'interprétation des résultats.

Comme travaux futures, il serait intéressant de reproduire la technique de perturbation micro-ondes à l'UQAM. Avoir une meilleure accessibilité à l'appareil permettrait également d'effectuer l'analyse sur d'autres matériaux comme le $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{PO}_4$. Toutefois, avant de passer aux essais avec d'autres matériaux actifs, il faudrait effectuer des essais concluants avec le LiFePO_4 , i.e. il n'aurait pas de hausse de la conductivité due à la compression du matériau.

La prochaine partie de ce mémoire consistait à analyser de manière *ex situ* la réaction gaz solide entre le LVP et le NO_2 afin de pouvoir par la suite effectuer des analyses *in situ*. La première analyse consistait à délithier avec le NO_2 mais les résultats ont montré qu'il y avait formation de V_2O_5 . Le matériau a donc perdu la structure qu'il avait au départ. La seconde option était d'utiliser le Cl_2 pour effectuer la délithiation. Les résultats ont montré qu'il avait une délithiation partielle mais la structure restait identique. Des essais avec une relithiation chimique ont montré que le LVP ne présentait aucun changement structurel.

Pour pouvoir effectuer une étude du mécanisme avec un gaz, il faudrait trouver une façon de délithier le matériau complètement sans la perte de la structure de ce dernier. Alors, des expériences avec une réduction en milieu aqueux peuvent être effectuées

pour obtenir le matériau délithié. Par exemple, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou le persulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) semblerait être deux options plausibles.

Comme dernier projet, le pEDOT était synthétisé autour des nanoparticules de LFP afin d'augmenter la conductivité électronique tout en augmentant le pourcentage de matériau actif dans une batterie. En premier lieu, des modifications de la synthèse de référence ont été effectuées. Une augmentation de la quantité de sel durant la polymérisation ainsi qu'une sonification ont permis d'obtenir des résultats de capacité pour le pEDOT-LFP proche de la théorie. Cette nouvelle synthèse a été testée sur un matériau de départ partiellement lithié et complètement délithié. Les résultats montraient des courbes de décharge similaires.

Par la suite, la spectroscopie d'impédance électrochimique a été effectuée pour analyser la conductivité électronique de l'électrode composite avec le pEDOT. Avec une hausse de la résistance de transfert de charge, le polymère n'était plus dopé à partir de 2,8V.

Pour ce projet, il serait intéressant d'utiliser cette polymérisation sur d'autres matériaux actifs. Avec le $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{PO}_4$, il y avait déjà des résultats intéressants d'après les premiers tests de cyclage. Par contre, durant la synthèse du polymère, il pourrait avoir une dissolution du manganèse. D'autres solvants comme l'acétonitrile pourraient être utilisés pour contrer cette dissolution. Ensuite, il faudra expliquer la raison des bons résultats avec un film d'aluminium/carbone. Il faudrait donc effectuer une caractérisation qui analyserait la cohésion entre le collecteur de courant et la suspension de pEDOT-LFP.

En résumé, ce mémoire consistait à étudier et monter des batteries avec des matériaux actifs en se servant de la conductivité électronique comme paramètre cible. Nous avons effectués plusieurs expériences qui ont illustré la possibilité d'étudier le mécanisme de délithiation avec la conductivité électronique. Par la suite, l'utilisation

du pEDOT donnait une bonne capacité et la spectroscopie d'impédance a montré une bonne conductivité à des potentiels élevés. En revanche, les résultats présentés dans ce mémoire montraient un bon commencement afin de pouvoir obtenir de meilleurs énergies spécifiques et puissances spécifiques. Le présent mémoire constitue une modeste contribution vis-à-vis d'une tâche gigantesque. Toutefois, les travaux qu'il contient pavent la voix à des avancements qui permettront à terme de généraliser l'utilisation de systèmes de stockage d'énergie tels que les batteries Li-ion. En particulier, utiliser ces systèmes en remplacement d'un combustible fossile aura pour effet notable sur la diminution des émanations de gaz à effet de serre.

BIBLIOGRAPHIE

A.J.Bard, L.R.Faulkner. 2001. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. New York (John-Wiley): John Wiley & Sons

A.K.Pahdi, K.S.Nanjundaswamy et J.B.Goodenough. 1997. «Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, p. 1188-1194.

A.Poullikkas. 2015. «Sustainable options forelectricvehicletechnologies». *Renew. Sustainable Energy Rev.*, vol. 41, p. 1277-1287.

A.Salah, P.Jozwiak, K.Zaghib, J.Garbarczyk, F.Gendron, A.Mauger et C.M.Julien. 2006. «FTIR features of lithium-iron phosphates as electrode materials for rechargeable lithium batteries». *Spectrochim. Acta A*, vol. 65, p. 10007-11013.

A.Yamada, Y.Kudo et K.Liu. 2001. «Phase Diagram of $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ ($0 < x, y < 1$)». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, p. A1153-A1158.

C.Arbizzani, M.Mastragostino et M.Rossi. 2002. «Preparation and electrochemical characterization of a polymer $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4/\text{pEDOT}$ composite electrode». *Electrochem. Commun.*, vol. 4, p. 545-549.

C.Delacourt, P Poizot, S.Levasseur et C.Masquelier. 2006. «Size Effects on Carbon-Free LiFePO_4 Powders». *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 9, p. A352-A355.

C.Delmas, M.Maccario, L.Croguennec, F.Le Cras et F.Weill. 2008. «Lithium deintercalation in LiFePO_4 nanoparticles via a domino-cascade model». *Nat. Mater.*, vol. 7, p. 665-671.

C.G.Zoski. 2007. *Handbook of Electrochemistry*: Elsevier

C.Kittel. 1996. *Introduction to Solid State Physics*: John Wiley & Sons

C.Kuss, D.Lepage, G.Liang et S.B.Schougaard. 2013. «Ultrafast charging of LiFePO_4 with gaseous oxidants under ambient conditions». *Chem. Sci.*, vol. 4, p. 4223-4227.

C.Kuss, M.Carmant-Dérival, N.D.Trinh, G.Liang et S.B.Schougaard. 2014. «Kinetics of Heterosite Iron Phosphate Lithiation by Chemical Reduction». *J. Phys. Chem. C.*, vol. 118, p. 19524-19528.

C.Kvarnström, H.Neugebauer, A.Ivaska et N.S.Sariciftci. 2000. «Vibrational signatures of electrochemical p- and n-doping of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films: an in situ attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) study». *J. Mol. Struct.*, vol. 521, p. 271-277.

C.Kvarnström, H.Neugebauer, S.Blomquist, H.J.Ahonen, J.Kankare et A.Ivaska. 1999. «In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)». *Electrochim. Acta*, vol. 44, p. 2739-2750.

C.M.Julien, K.Zaghib, A.Mauger et H.Groult. 2012. «Enhanced Electrochemical Properties of LiFePO_4 as Positive Electrode of Li-Ion Batteries for HEV Application». *Adv. Chem. Eng. Sci.*, vol. 2, p. 321-329.

C.Wang, J.Hong. 2007. «Ionic/Electronic Conducting Characteristics of LiFePO_4 Cathode Materials». *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 10, p. A65-A69.

C.Zu, H.Li. 2011. «Thermodynamic analysis on energy densities of batteries». *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, p. 2614.

D.Lepage, C.Michot, G.Liang, M.Gauthier et S.B.Schougaard. 2011. «A Soft Chemistry Approach to Coating of LiFePO_4 with a Conducting Polymer». *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, p. 6884-6887.

D.Lepage, F.Sobh, C.Kuss, G.Liang et S.B.Schougaard. 2014. «Delithiation kinetics study of carbon coated and carbon free LiFePO_4 ». *J. Power Sources*, vol. 256, p. 61-65.

D.Linden, T.Reddy. 2001. *Handbook of Batteries*: McGraw-Hill

D.Pavia, G.Lampman, G.Kriz et J.Vyvyan. 2009. *Introduction to Spectroscopy*: Brooks/Cole, Cengage Learning

D.Shriver, P.Atkins. 1999. *Inorganic Chemistry*. Coll. «Oxford»

D.Skoog, D.West et F.James Holler. 1996. *Fundamentals of Analytical Chemistry*: Saunders College Pub.

D.Wang, S.E.Ela, S.M.Zakeeruddin, P.Pechy, I.Exnar, Q.Wang et M.Grätzel. 2009. «Polymer wiring of insulating electrode materials: An approach to improve energy density of lithium-ion batteries». *Electrochem. Commun.*, vol. 11, p. 1350-1352.

E.Graham-Rowe, B.Gardner, C.Abraham, S.Skippon, H.Dittmar, R.Hutchins et J.Stannard. 2012. «Mainstream consumers driving plug-in battery-electric and plug-in hybrid electric cars: A qualitative analysis of responses and evaluations». *Transp. Res. Part A*, vol. 46, p. 140-153.

F.Zhou, K.Kang, T.Maxisch, G.Ceder et D.Morgan. 2004. «The electronic structure and band gap of LiFePO_4 and LiMnPO_4 ». *Solid State Commun.*, vol. 132, p. 181-186.

G.Kobayashi, A.Yamada, S.Nishimura, R.Kanno, Y.Kobayashi, S.Seki, Y.Ohno et H.Miyashiro. 2009. «Shift of redox potential and kinetics in $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ ». *J. Power Sources*, no 189, p. 397-401.

G.Nazri, G.Pistoia. 2009. *Lithium Batteries*: New York

H.Dinh, S.Mho et I.Yeo. 2011. «Electrochemical Analysis of Conductive Polymer-Coated LiFePO_4 Nanocrystalline Cathodes with Controlled Morphology». *Electroanalysis*, vol. 23, p. 2079-2086.

H.Huang, S.Yin et L.F.Nazar. 2001. «Approaching Theoretical Capacity of LiFePO_4 at room Temperature at High Rates». *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 4, p. A170-A172.

H.Huang, S.Yin, T.Kerr, N.Taylor et L.F.Nazar. 2002. «Nanostructured Composites: A High Capacity, Fast Rate $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Carbon}$ Cathode for Rechargeable Lithium Batteries». *Adv. Mater.*, vol. 14, p. 1525-1528.

H.Huang, T.Faulkner, J.Barker et M.Y.Saidi. 2009. «Lithium metal phosphates, power and automotive applications». *J. Power Sources*, vol. 189, p. 748-751.

I.Thorat, D.Stephenson, N.Zacharias, K.Zaghib, J.Harb et D.Wheeler. 2009. «Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials». *J. Power Sources*, vol. 188, p. 592-600.

I.Thorat, T.Joshi, K.Zaghib, J.Harb et D.Wheeler. 2011. «Understanding Rate-Limiting Mechanisms in LiFePO_4 Cathodes for Li-Ion Batteries». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, p. A1185-A1193.

J.B.Goodenough, K.Park. 2013. «The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective». *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, p. 1167-1176.

J.J.Weimer. 2012. *Characterization of Materials*: John Wiley & Sons

J.Molanda, A.Kulka, A.Milewska, W.Zajac et K.Swierczek. 2013. «Structural, Transport and Electrochemical Properties of LiFePO_4 Substituted in Lithium and Iron Sublattices (Al, Zr, W, Mn, Co and Ni)». *Materials*, vol. 6, p. 1656-1687.

J.Niu, A.Kushima, X.Qian, L.Qi, K.Xiang, Y.Chang et J.Li. 2014. «In Situ Observation of Random Solid Solution Zone in LiFePO_4 Electrode». *Nano Letters*, vol. 14, p. 4005-4010.

J.Su, X.Wu, J.Lee, J.Kim et Y.Guo. 2013. «A carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material with an enhanced high-rate capability and long lifespan for lithium-ion batteries». *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, p. 2508.

K.Xu. 2004. «Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries». *Chem. Rev.*, vol. 104, p. 4303-4417.

L.Gaines, R.Cuenca (2000). Cost of Lithium Ion Batteries for Vehicles. Argonne National Laboratory Report

L.Her, J.Hong et C.Chang. 2006. «Preparation and electrochemical characterizations of poly(3,4-dioxyethylenethiophene)/ LiCoO_2 -Ketjenblack composite cathode in lithium-ion battery». *J. Power Sources*, vol. 161, p. 1247-1253.

L.Li, Z.Yan. 2005. «Synthesis and Characterization of Self-Assembled V_2O_5 Mesostructures Intercalated by Polyaniline». *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 14, p. 35-39.

L.Zhan, Z.Song, J.Zhang, J.Tang, H.Zhan, Y.Zhou et C.Zhan. 2008. «PEDOT: Cathode active material with high specific capacity in novel electrolyte system». *Electrochim. Acta*, vol. 53, p. 8319-8323.

M.Aachermann. 2010. «Exciton-Plasmon Interactions in Metal-Semiconductor Nanostructures». *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, p. 2837-2843.

M.Eichelbaum, R.Stöber, A.Karpov, C.Dobner, F.Rosowski, A.Trunschke et R.Schlögl. 2012. «The microwave cavity perturbation technique for contact-free and in situ electrical conductivity measurements in catalysis and materials science». *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, p. 1302-1312.

M.Park, X.Zhang, M.Chung, G.B.Less et A.M.Sastry. 2010. «A review of conduction phenomena in Li-ion batteries». *J. Power Sources*, vol. 195, p. 7904-7929.

M.Saulnier, A.Auclair, G.Liang et S.B.Schougaard. 2016. «Manganese dissolution in lithium-ion positive electrode materials». *Solid State Ionics*, vol. 294, p. 1-5.

M.Tang, W.Carer et Y.Chaing. 2010. «Electrochemically Driven Phase Transitions in Insertion Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Examples in Lithium Metal Phosphate Olivines». *Mat. Res.*, vol. 40, p. 501-529.

M.Winter, R.J.Brodd. 2004. «What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?». *Chem. Rev.*, vol. 104, p. 4245-4269.

N.Broll. 1996. «Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X». *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, vol. P2, p. 1080.

N.D.Trinh. 2015. «Les batteries lithium-ion à haute densité énergétique : nouvelle formulation et caractérisation de matériaux d'insertion substitués pour l'électrode positive». UQAM.

N.D.Trinh, M.Saulnier, D.Lepage et S.B.Schougaard. 2013. «Conductive polymer film supporting LiFePO₄ as composite cathode for lithium ion batteries». *J. Power Sources*, vol. 221, p. 284-289.

N.Ravet, J.B.Goodenough, S.Besner, M.Simoneau, P.Hovington et M.Armand. 1999. «Improved Iron Based Cathode Material». *196th Meeting of the Electrochemical Society, Honolulu, Hawai*.

P.Bruce. 2008. «Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries». *Solid State Ionics*, vol. 179, p. 752-760.

P.Gabbott. 2008. *Principles and Applications of Thermal Analysis*: Blackwell Publishing

P.Harks, F.Mulderet et P.Notten. 2015. «In situ methods for Li-ion battery research: A review of recent developments». *J. Power Sources*, vol. 288, p. 92-105.

P.Prosini. 2005. «Modeling the Voltage Profile for LiFePO₄». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, p. A1925-A1929.

P.Simon, Y.Gogotsi. 2008. «Materials for electrochemical capacitors». *Nat. Mater.*, vol. 7, p. 845-854.

R.Cornut, D.Lepage et S.B.Schougaard. 2012. «Ohmic Drop in LiFePO₄ Based Lithium Battery Cathodes Containing Agglomerates». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, p. A822-A827.

R.Cornut, D.Lepage et S.B.Schougaard. 2015. «Interpreting Lithium Batteries Discharge Curves for Easy Identification of the Origin of Performance Limitations». *Electrochim. Acta*, vol. 162, p. 271-274.

R.Dominko, M.Gaberscek, J.Drofenik, M.Bebe, S.Pejovnik et J.Jamnik. 2003. «The role of carbon black distribution in cathodes for Li ion batteries». *J. Power Sources*, vol. 119-121, p. 770-773.

R.Malik, A.Abdellahi et G.Ceder. 2013. «A Critical Review of the Li Insertion Mechanisms in LiFePO₄ Electrodes». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, p. A3179-A3197.

S.Chung, J.T.Bloking et Y.Chiang. 2002. «Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes». *Nat. Mater.*, vol. 1, p. 123-128.

S.Furutsuki, S.Chung, S.Nishimura, Y.Kudo, K.Yamashita et A.Yamada. 2012. «Electrochromism of Li_xFePO_4 Induced by Intervalence Charge Transfer Transition». *J. Phys. Chem. C.*, vol. 116, p. 15259-15264.

S.Yin, P.S.Strobel, H.Grondey et L.F.Nazar. 2004. « $\text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: A Room-Temperature Analogue to the Fast-Ion Conducting High-Temperature γ -Phase of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ». *Chem. Mater.*, vol. 16, p. 1456-1465.

T.Jiang, W.Pan, J.Wang, X.Bie, F.Du, Y.Wei, C.Wang et G.Chen. 2010. «Carbon coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material prepared by a PVA assisted sol-gel method». *Electrochim. Acta*, vol. 55, p. 3864-3869.

T.Marks, S.Trussler, A.J.Smith, D.Xiong et J.R.Dahn. 2011. «A Guide to Li-Ion Coin-Cell Electrode Making for Academic Researchers». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, p. A51-A57.

V.Aravindan, J.Gnanaraj, Y.Lee et S.Madhavi. 2013. « LiMnPO_4 – A next generation cathode material for lithium-ion batteries». *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, p. 3518.

V.Srinivasan, J.Newman. 2006. «Existence of Path-Dependence in the LiFePO_4 Electrode». *Electrochem. and Solid-State Lett.*, vol. 9, p. A110-A114.

W.Cornwall. 2016. «Sea levels are rising at their fastest rate in 2000 years». *Sc. Mag.*

W.Mao, H.Tang, Z.Tang, J.Yan et Q.Xu. 2013. «Configuration of Li-Ion Vanadium Batteries : $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (cathode) $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (anode)». *ECS Electrochem. Lett.*, vol. 2, p. A69-A71.

W.Zhang. 2011. «A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries». *J. Power Sources*, vol. 196, p. 13-24.

X.Rui, Q.Yan, M.Skylas-Kazacos et T.M.Lim. 2014. « $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for lithium-ion batteries: A review». *J. Power Sources*, vol. 258, p. 19-38.

X.Zhang, N.Böckenfeld, F.Berkemeier et A.Balducci. 2014a. «Ionic-Liquid-Assisted Synthesis of Nanostructured and Carbon-Coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for High-Power Electrochemical Storage Devices». *ChemSusChem*, vol. 7, p. 1710-1718.

X.Zhang, R-S.Kühnel, H.Hu, D.Eder et A.Balducci. 2014b. «Going nano with protic ionic liquids—the synthesis of carbon coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ nanoparticles encapsulated in a carbon matrix for high power lithium-ion batteries». *Nano Energy*, vol. 12, p. 207-214.

X.Zhang, R-S.Kühnel, M.Schroeder et A.Balducci. 2014c. «Revisiting $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as an anode – an outstanding negative electrode for high power energy storage devices». *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, p. 17906.

Y.Leng. 2008. *Materials Characterization* John Wiley & Sons

Y.Oumellal, N.Delpuech, D.Mazouzi, N.Dupré, J.Gaubicher, P.Moreau, P.Soudan, B.Lestriez et D.Guyomard. 2011. «The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries». *J. Mater. Chem.*, vol. 21, p. 6201-6208.

Y.Takahashi, S.Tode, A.Kinoshita, H.Fujimoto, I.Nakane et S.Fujitani. 2008. «Development of Lithium-Ion Batteries with a LiCoO_2 Cathode Toward High Capacity by Elevating Charging Potential». *J. Electrochem. Soc.*, no 155, p. A537-A541.

Y.Waseda, E.Matsubara et K.Shinoda. 2011. *X-Ray Diffraction Crystallography*: Springer

Z.Chen, C.Dai, G.Wu, M.Nelson, X.Hu, R.Zhang, J.Liu et J.Xia. 2010. «High performance $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite cathode material for lithium ion batteries studied in pilot scale test». *Electrochim. Acta*, vol. 55, p. 8595-8599.

Z.Chen, J.R.Dahn. 2002. «Reducing Carbon in LiFePO_4/C Composite Electrodes to Maximize Specific Energy, Volumetric Energy, and Tap Density». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, p. A1184-A1189.